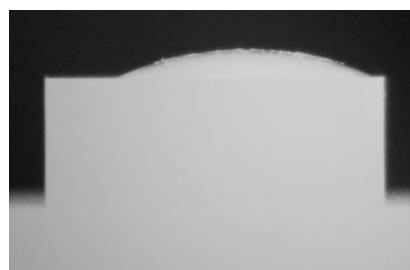
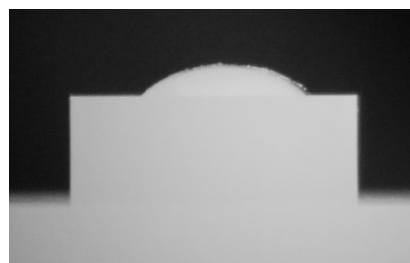




**VERA LILIANA
FERREIRA SILVA**

Estudos de molhabilidade de metais no carboneto de tungsténio





**VERA LILIANA
FERREIRA SILVA**

**Estudos de molhabilidade de metais no carboneto
de tungsténio**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Engenharia de Materiais, realizada sob a orientação científica da Doutora Ana Maria Oliveira Rocha Senos, Professora associada do Departamento de Engenharia de Materiais e de Cerâmica da Universidade de Aveiro e da Doutora Cristina Maria da Silva Fernandes, Bolseira de Pós-Doutoramento do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro.

o júri

presidente

Prof. Doutor Augusto Luís Barros Lopes

professor auxiliar do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro

Prof. Doutora Ana Maria Pires Pinto

professora associada da Universidade do Minho – Escola de Engenharia

Prof. Doutora Ana Maria de Oliveira e Rocha Senos

Professora associada do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica da Universidade de Aveiro

agradecimentos

Em primeiro lugar, um agradecimento especial à Doutora Ana Maria de Oliveira e Rocha Senos pela sua orientação.

À Doutora Cristina Maria Silva Fernandes, um grande muito obrigado por todo o apoio quer no laboratório quer fora dele e pela sua disponibilidade e dedicação.

Ao Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica e seus colaboradores por todas as análises efectuadas no decorrer do trabalho.

Ao Doutor Filipe José Alves de Oliveira pela sua ajuda em algumas etapas do trabalho.

Aos meus colegas que, durante o curso estiveram presentes quer na vida académica quer na vida social, em especial ao João Vieira, Carla Silva, Cristiano Figueiredo, Cátia Ferreira, Ana Pires, Catarina Santos e Carla Pinho, um sincero agradecimento por todo o apoio, ajuda e amizade.

A todos os professores do Departamento de Engenharia de Materiais e Cerâmica, por todo o conhecimento transmitido ao longo do percurso académico.

Aos meus pais e irmão, por todo o apoio, motivação e carinho.

palavras-chave

Carboneto de tungstênio, molhabilidade, reatividade térmica, metal, ligas metálicas, ângulo de contato.

resumo

A constante procura por ligantes alternativos ao comumente utilizado na indústria de metal duro, i.e. cobalto, com características melhoradas em termos de resistência à corrosão/oxidação, menor toxicidade e menor custo é atualmente uma das vertentes de investigação nesta área.

Para o efeito, é muito importante o conhecimento prévio do comportamento da molhabilidade de metais ou ligas metálicas selecionados na superfície do carboneto de tungstênio (WC) pois não se encontraram na bibliografia resultados referentes a estudos de molhabilidade a altas temperaturas do WC.

É conhecida a dificuldade em obter-se substratos densos de WC sem ligante e, para controlar essa dificuldade, utilizaram-se três tipos de substratos com a seguinte estratégia: (i) iniciou-se o estudo com substratos de WC+3.5% de cobalto (Co), disponíveis no mercado; (ii) revestiram-se esses substratos de WC+3.5%Co com um filme fino de WC, por pulverização catódica, e foram usados na expectativa de criar uma interface de WC relativamente estável durante os ensaios e (iii) numa fase final do trabalho conseguiu obter-se um substrato de WC por prensagem a quente, com ~100% de densidade relativa, que foi usado em alguns ensaios.

Para a realização dos ensaios de molhabilidade o material a ensaiar (ligante metálico) é colocado sobre o substrato e é aquecido até temperaturas na ordem da temperatura de fusão do material (método da gota sessil). É feito um patamar a uma temperatura em que se observa a fusão completa do material. O material fundido forma uma gota sobre a superfície do substrato sendo a evolução do ângulo de contato registada.

Os ligantes ensaiados sob a forma de chapa metálica foram os seguintes; cobre, aço inoxidável AISI 316, ferro, níquel e cobalto.

Dos materiais metálicos ensaiados o que demonstrou ter menor capacidade para molhar a superfície do WC foi o cobre com valores de ângulos de contato entre 6 e 25°, dependendo do tipo de substrato. Em contrapartida o aço, o cobalto, o ferro e o níquel apresentaram boa molhabilidade no WC, com destaque para o fato do aço inoxidável apresentar ângulos de contato de ~0°, comparáveis aos obtidos com cobalto. Estas constatações foram verificadas nos três substratos, contudo a presença de cobalto no substrato diminui o ângulo de contato em alguns casos e noutros acelera o espalhamento do material metálico no WC. Além disso, à exceção do cobre, do cobalto e do níquel, todos os ligantes ensaiados apresentaram molhabilidade reativa, com a formação de M_6C e/ou M_4C .

keywords

Tungsten carbide, wettability, thermal reactivity, metal, metal alloys, contact angle.

abstract

The constant search for alternative binders to commonly used in hard metal industry, i.e. cobalt, with improved features in terms of resistance to corrosion/oxidation, lower toxicity and lower cost is currently one of the strands of research in this area.

For this, it is very important the prior knowledge of the behavior of the wettability of selected metals or metal alloys selected on the surface of the tungsten carbide (WC) because it is not found in the bibliography results relating to studies of wettability to high temperatures WC.

It is known the difficulty in obtaining dense substrates-WC without binders and, to control this difficulty, it was used three types of substrates with the following strategy: (i) began the study with substrates of WC + 3.5% cobalt (Co), available on the market; (ii) coated these substrates of WC + 3.5% Co with a thin film of WC, by sputtering that were used with the expectation of creating a relatively stable WC interface during the tests and (iii) in a final phase of the work it was possible to obtain a WC substrate by hot-pressing, with ~ 100% of relative density, which was used in some tests.

For the wettability tests the material (metallic binder) is placed on the substrate and is heated to temperatures in the order of the melting temperature of the material (sessile drop method). The temperature is keep constant until the melting of the material. The molten material forms a bubble on the surface of the substrate and the evolution of the contact angle recorded.

The binders tested in the form of sheet metal were; copper, stainless steel AISI 316, iron, nickel and cobalt.

From the metallic materials the one that shown less ability to wet the surface of the WC was the copper with contact angles values between 6 and 25°, depending on the type of substrate. By contrast steel, cobalt, iron and nickel have good wettability in the WC, with emphasis on the fact that stainless steel present contact angles of ~0°, comparable to those obtained with cobalt. These findings were observed in the three substrates, however the presence of cobalt in the substrate decreases the contact angle in some cases and other metallic material spreading accelerates in the WC. In addition, with the exception of copper, cobalt and nickel, all the binders tested showed wettability reactive, with the formation of M_6C and/or M_4C .

Índice

Introdução	3
Capítulo I – Revisão Bibliográfica	7
1.1. Carboneto de Tungstênio	8
1.1.1. Considerações gerais	8
1.1.2. Propriedades e estrutura.....	9
1.2. Compósitos à base de WC	11
1.2.1. Considerações gerais	11
1.2.2. Processamento dos compósitos.....	12
1.2.3. Ligantes metálicos nos compósitos à base de WC	13
1.3. Diagramas de fases nos Carbonetos Cementados de W	15
1.3.1. Sistema W-C-Co	15
1.3.2. Sistema W-C-Fe.....	16
1.3.3. Sistema W-C-Ni.....	17
1.3.4. Sistema W-C-Fe-Ni	18
1.4. Molhabilidade a altas temperaturas.....	20
1.4.1. Considerações gerais	20
1.4.2. Ângulo de contato.....	21
1.4.2.1. Métodos de medição	23
1.4.2.2. Fatores que influenciam a medição	25
➤ Rugosidade e heterogeneidade	25
➤ Reações entre o substrato e o Líquido	27
❖ Sistemas reativos	27
❖ Sistemas não-reativos	27
❖ Atmosfera do Ensaio.....	28
❖ Tempo	29
❖ Temperatura	29
1.5. Referências Bibliográficas	31
Capítulo II – Procedimento Experimental	36
2.1. Materiais.....	37
2.1.1. Substratos.....	37

2.1.1.1. Rugosidade	39
2.1.2. Metais e Ligas Metálicas	40
2.2. Ciclos térmicos a altas temperaturas	41
2.3. Medição dos ângulos de contato	43
2.4. Análise estrutural (DRX)	44
2.5. Análise Microestrutural	45
2.6. Referências Bibliográficas	46
Capítulo III – Resultados e Discussão.....	47
3.1. Caracterização dos Substratos	48
3.1.1. Análise Cristalográfica e Microestrutural	48
3.1.2. Rugosidade	53
3.2. Ângulos de contato e reatividade – WCCo.....	54
3.2.1. Caracterização dos ângulos de contato.....	54
3.2.2. Reatividade	57
3.3. Ângulos de contato e reatividade – WCCo-filme.....	61
3.3.1. Caracterização dos ângulos de contato.....	61
3.3.2. Reatividade	63
3.4. Ângulos de contato e reatividade – WC Sinterizado	66
3.4.1. Caracterização dos ângulos de contato.....	66
3.4.2. Reatividade	68
3.5. Comparação entre substratos.....	70
3.6. Referências Bibliográficas	74
Capítulo IV – Conclusões	75

Introdução

O nome tungstênio resulta das palavras suecas “*tung*” que significa pesado e “*sten*” que significa pedra.

Esta palavra foi utilizada para descrever um mineral branco encontrado na Suécia em 1758¹. Em 1896 deu-se a primeira preparação do carboneto de tungstênio (WC), a partir da reação do ácido túngstico e o carboneto de cálcio, num forno elétrico inventado por Henri Moissan.

O tungstênio não é um elemento abundante no planeta Terra, sendo a sua concentração na crosta terrestre de cerca de 0,00013%. Este elemento é geralmente encontrado em minerais como a volframite (tungstato de ferro e manganês), scheelite (tungstato de cálcio), ferberite (tungstato ferroso e manganoso) e huebnerite (tungstato de manganês).

O WC é vulgarmente comparado ao diamante, quando se fala em dureza mas, por se tratar de um cerâmico, apresenta um comportamento frágil. Com o intuito de se aperfeiçoar as propriedades deste material como a tenacidade e resistência à fratura, foram realizados ao longo do tempo vários estudos acerca da adição de metais ao WC, conforme representado na figura I.

1890	W ₂ C
1900	WC
1910	WC-W ₂ C / WC-Co
1920	WC-Mo ₂ C-TiC-Co/Ni
1930	WC-TaC-Co, WC-Ti-Co
1940	WC-TiC-TaC-Co / WC-Cr ₃ C ₂ -Co
1950	Desenvolvimento de composições padrão
1960	WC-Ni/Cr WC-TiC-(Ta,Nb)C-Cr ₃ C ₂ -Co WC-TiC(TaC)-HfC-Co
1970	WC-FE(Co,Ni) TiC Ti(C,N) (W,Ti)C TiN Al ₂ O ₃ (W,Mo)C-Co Hf(C,N) WC-Fe/Co/Ni
1980	
1990	
2000	Nanoestruturas WC-Co

Figura I- Evolução cronológica dos carbonetos cementados à base de WC¹.

Estudaram-se adições de vários elementos através da técnica de fusão total, fusão parcial e sinterização à pressão atmosférica, e por volta de 1923, foi patenteado o compósito WC-Co dando origem à invenção da primeira ferramenta de metal duro.

Os estudos revelaram que o cobalto, quando combinado com o WC (WC-Co), confere ao compósito propriedades mecânicas muito superiores às dos carbonetos na sua forma individual, nomeadamente elevada tenacidade².

Por apresentarem boas propriedades mecânicas, estes compósitos passaram a ser vulgarmente usados em aplicações que exigem resistência à abrasão como ferramentas de corte, matrizes de conformação, equipamento de perfuração entre outros, perdurando até aos dias de hoje a sua importância neste campo. Apesar dos esforços em encontrar ligantes alternativos, o cobalto continua a ser o mais usado devido à boa combinação entre as duas fases, a do WC e a de cobalto, que proporciona excelentes propriedades mecânicas ao compósito.

Mais recentemente, a investigação para a substituição total ou parcial do cobalto tem sido incrementada por este apresentar algumas desvantagens como a sua toxicidade e escassez, o que conduz a um aumento do seu valor comercial. A introdução de ligantes ricos em ferro, nomeadamente o aço inoxidável^{3,4}, tem sido objeto de investigação, a par com outras ligas ricas em elementos como o Al, Cu e Zr⁵.

Tendo em conta o atual estado da arte acerca de compósitos com WC, as investigações estão centradas no desenvolvimento de novos compósitos com propriedades superiores, aperfeiçoamento do processamento dos materiais já existentes, assim como no desenvolvimento de outros e na modificação do material com adições de novos elementos compatíveis.

Para serem atingidos estes objetivos, é necessário fazer estudos principalmente ao nível do comportamento de novos elementos quando combinados com o WC.

O trabalho desenvolvido, no âmbito da apresentação desta dissertação, foi direcionado para o estudo de características como a molhabilidade e reatividade térmica de metais e ligas metálicas no carboneto de tungsténio. Características estas que são largamente determinantes no processo de sinterização ou infiltração do compósito e do seu comportamento mecânico e não são muito conhecidos na bibliografia resultados de avaliação da molhabilidade de metais no WC, em parte devido à dificuldade na preparação de substratos densos de WC.

Os testes de molhabilidade usados neste trabalho baseiam-se no princípio dos testes convencionais onde se usam dois materiais distintos. Durante o aquecimento, o material com menor ponto de fusão funde e forma uma bolha, permitindo a avaliação do ângulo de contato que caracteriza a molhabilidade entre os dois materiais.

É sabido que a molhabilidade dos cerâmicos por metais fundidos desempenha um papel fundamental na fabricação de metal/compósitos cerâmicos pelo vazamento de líquido ou infiltração e também por sinterização^{6,7}.

Alguma informação relativa aos efeitos da adição de metais de transição na fase líquida de sinterização do WC-Cu já está disponível e revela que a melhoria da molhabilidade com adições de cobalto ou ferro são causadas pela difusão desses elementos no cobre líquido para formar compostos intermetálicos nas superfícies das partículas de tungstênio. Neste estudo, foram também tiradas conclusões relativas ao ângulo de contato que cai acentuadamente com a adição de cobalto e de ferro ao cobre⁸.

Contudo, ainda não há muita informação disponível sobre a molhabilidade e a química interfacial de metais e ligas ferrosas em substratos de WC, fazendo este estudo ser necessário e valioso.

Referências Bibliográficas

- [1] Pastor H., Centenaire de la découverte du carbure de tungstène par Henri Moissan; historique du développement de ce matériau. *La Revue de Métallurgie-CIT/Science et Génies des Matériaux* 1997: 1537-1552.
- [2] Meredith B. and Milner D.R. (1976) Densification Mechanisms in the Tungsten Carbide-Cobalt system. *Powder Metallurgy* 1976, 1: 38-45;
- [3] Fernandes C.M., Senos A.M.R., Vieira M.T.(2006) Sintering of tungsten carbide particles sputter-deposited with stainless steel. *International Journal Refr Metals Hard Mater* 2006, 21: 147-154;
- [4] Fernandes C.M., Senos A.M.R., Vieira M.T.(2006) Particle Surface properties of Stainless steel-coated tungsten carbide powders. *Powder Technol* 2006, 164: 124-9;
- [5] Zhao Y., Wang Y., Zhou Y., Shen P., Reactive wetting and infiltration of polycrystalline WC by molten Zr_2Cu alloy, *Scripta Materialia* 2010, 63: 887-890.
- [6] X.B. Zhou, J.Th.M. De Hosson, *Acta Mater.* 44 (1996)421;
- [7] R. Voytovych, V. Bougiouri, N.R. Calderon, J. Narciso, N. Eustathopoulos, *Acta Mater.* 56 (2008) 2237;
- [8] Ihn T.H., Lee S. W., Joo S.K., Effect of transition metal addition on liquid phase sintering of W-Cu, The Institute of Materials, 1994.

Capítulo I – Revisão Bibliográfica

1.1. Carboneto de Tungsténio

1.1.1. Considerações gerais

O carboneto de tungsténio, WC, é um material composto por tungsténio e carbono. O carbono apresenta várias formas alotrópicas, uma das quais tem propriedades frágeis e é barata – grafite – e outra delas apresenta elevada dureza e é dispendiosa a nível de custo – diamante.

Além destas características, o carbono também tem uma grande tendência e afinidade para se ligar quimicamente a outros elementos e formar carbonetos.

Por convenção, o termo *carboneto* só é utilizado para compostos formados por carbono e elementos de eletronegatividade igual ou superior à do carbono¹.

Os carbonetos refratários são vulgarmente usados em inúmeras aplicações industriais como ferramentas de corte, rolamentos, componentes de maquinaria têxtil, etc.

O termo *refratário* define um material com um alto ponto de fusão, habitualmente superior a 1800°C, e com um grau elevado de estabilidade química.

Os carbonetos refratários são duros e resistentes ao desgaste e são quimicamente muito inertes. Existem características atómicas gerais e diretamente relacionadas que desempenham um importante papel na formação destes refratários¹:

- i. A diferença de eletronegatividades entre o carbono e o outro elemento;
- ii. O raio atómico dos elementos constituintes;
- iii. As características de ligação dos átomos.

Estes carbonetos, em especial o carboneto de tungsténio (WC), são materiais bastante importantes no mundo industrial devido às suas propriedades, abaixo descritas¹:

- ✓ apresentam diferentes estequiometrias para os mesmos elementos;
- ✓ são bons condutores térmicos;
- ✓ apresentam uma expansão térmica relativamente baixa que vai variando com a temperatura;

- ✓ podem ser considerados bons condutores elétricos;
- ✓ apresentam elevada dureza.

1.1.2. Propriedades e estrutura

As propriedades relativas ao carboneto de tungsténio são apresentadas na tabela 1.1.

O carboneto de tungsténio (WC), pode também ser designado por α -WC e a sua estrutura cristalina é constituída por duas redes hexagonais simples e interpenetradas, sendo uma de tungsténio (W) e outra de carbono (C). O WC é um composto estável com pequenos desvios na composição estequiométrica, ao contrário dos carbonetos com estrutura cúbica que apresentam uma elevada gama de composições².

Para além do α -WC, o tungsténio forma também outros dois carbonetos:

- ✓ O WC_{0,5}, vulgarmente designado por W₂C, formado por um subrede metálica hexagonal compacta (HC), com o C a preencher parcialmente os interstícios octaédricos;
- ✓ O γ -WC_{1-x}, forma-se apenas acima de 2350°C, com uma composição na qual a subrede intersticial cúbica de fases centradas (CFC) é parcialmente ocupada por carbono².

Como já foi referido, o WC apresenta boa resistência ao desgaste e elevada dureza, no entanto oferece pouca resistência à fratura e fissuração^{3,4}.

No que respeita a propriedades como a resistência à oxidação, o WC apresenta alguma resistência à temperatura ambiente, no entanto, quando é exposto ao ar a temperaturas iguais ou superiores a 500°C, forma camadas de óxido^{5,6}, normalmente o WO₃^{6,7}.

Tabela 1.1 : Caraterísticas e propriedades do WC¹.

Fases	WC (ou α -WC) W_2C α -WC _{1-x}
Peso Molecular	WC: 195,86 g/mol W_2C : 379,71 g/mol
Estrutura Cristalina	WC: hexagonal, a=0,2907 mm, c=0,2837 mm W_2C : hexagonal, a=0,3001mm, c=0,4736 mm
Densidade (Determinada por difracção de raios-X)	WC: 15,8 W_2C : 17,2

Para uma melhor contextualização e exemplificação da formação de fases do sistema W-C, apresenta-se na figura 1.1 o diagrama de fases correspondente ao sistema.

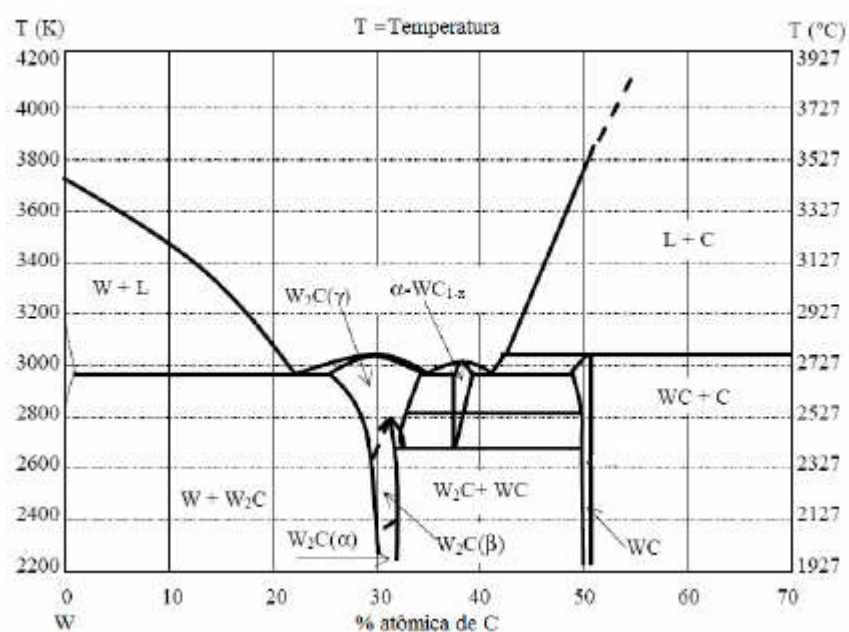


Figura 1.1: Diagrama de fase do sistema W – C⁴.

1.2. Compósitos à base de WC

1.2.1. Considerações gerais

Os compósitos à base de WC são vulgarmente apelidados de *cementados*. O exemplo mais comum destes compósitos é o sistema WC-Cobalto (Co). Tipicamente estes compósitos são constituídos por grãos duros e refratários de um carboneto metálico de transição (normalmente o WC), ligados por um metal relativamente dútil do grupo VIII da tabela periódica ⁸.

Estes compósitos são processados a partir de técnicas convencionais de metalurgia de pós e densificados através de sinterização por fase líquida. O objetivo principal da adição de metais ao WC é a obtenção de compósitos com propriedades mecânicas superiores e o favorecimento da sua densificação.

A parte cerâmica, o WC, é responsável por conferir propriedades como dureza e resistência ao desgaste. A parte metálica tem como finalidade o aumento da tenacidade e resistência mecânica do compósito.

A fase metálica que é adicionada ao WC deve molhar bem as partículas de carboneto de tungsténio durante a sinterização por fase líquida, deve apresentar alguma solubilidade quer para o tungsténio, quer para o carbono a temperaturas não muito elevadas e deve poder deformar-se plasticamente quando o material é sujeito a esforços mecânicos. Para além destes aspetos, deve ter uma composição ajustada de modo a evitar a formação de carbono livre ou carbonetos tipo η -(M_6C) ^{8,9}.

As propriedades mecânicas dos compósitos à base de WC, nomeadamente a resistência à fratura, ductilidade e tenacidade dependem, entre outros, dos seguintes fatores⁹:

- natureza e teor de ligantes e aditivos;
- tamanho de grão do WC;
- deficiência de carbono, que pode gerar dois tipos de fase η , a M_6C e a $M_{12}C$;
- excesso de carbono, que pode resultar na formação de grafite livre, que favorece o crescimento de grão do WC.

1.2.2. Processamento dos compósitos

Grande parte dos carbonetos cementados à base de WC é produzida pelo método convencional de pulverometalurgia que consiste na preparação de pós seguida das etapas de conformação, sinterização e maquinação, conforme esquematiza a figura 1.2.

No processamento do WC, o pó obtido por um processo de carburização, é misturado com o outro material de natureza geralmente dúctil (como o cobalto, níquel, etc) e um lubrificante para auxiliar na prensagem (geralmente a parafina)¹⁰.

A mistura é homogeneizada por via húmida utilizando um solvente ou dispersante. A homogeneização é normalmente efetuada num moinho de bolas ou de atrito.

Depois da etapa de secagem numa estufa procede-se à peneiração de modo de pós para uniformizar e obter-se as distribuições granulométricas pretendidas.

A etapa seguinte consiste na conformação por prensagem uniaxial e ou isostática dos pós, originando um compacto verde com uma densidade teórica aproximada de 45% a 65%¹⁰.

As peças em verde podem sofrer uma etapa anterior à sinterização, designada por pré-sinterização de modo a conferir resistência mecânica ao compósito e a eliminar a parafina, adequada ao seu manuseamento e eventualmente a uma etapa prévia de maquinação, se necessário.

A última etapa do processamento do compósito consiste na sinterização, geralmente feita num forno em atmosfera de vácuo ou hidrogénio, a uma temperatura ligeiramente acima da temperatura eutética do sistema (entre os 1350°C e 1600°C, dependendo da composição e da percentagem do metal). Da sinterização, obtém-se um material denso, praticamente isento de porosidade.

Depois de todas as etapas descritas, pode ainda fazer-se uma prensagem isostática a quente (HIP), dependendo da finalidade do compósito e das características pretendidas, com o objetivo de eliminar porosidade residual, atingindo valores de densidade muito próximos dos 100%⁹.

Atualmente já existe uma tecnologia alternativa – sinter-HIP - que combina as etapas de sinterização em vácuo com a de HIP num único ciclo térmico, conferindo densidades finais muito elevadas⁹.

Todas as etapas de processamento antes e durante a sinterização, requerem um cuidado extremo para a obtenção de um compósito com propriedades reprodutíveis e bem controladas. No entanto, a sinterização, é a etapa onde se desenvolve a

microestrutura final do compósito e onde se torna mais evidente o efeito das características iniciais do pó.

Outras variáveis não menos importantes em todo este processo são a velocidade de aquecimento e arrefecimento, temperatura, tempo e pressão durante a sinterização, que são determinantes das características e propriedades finais do compósito.

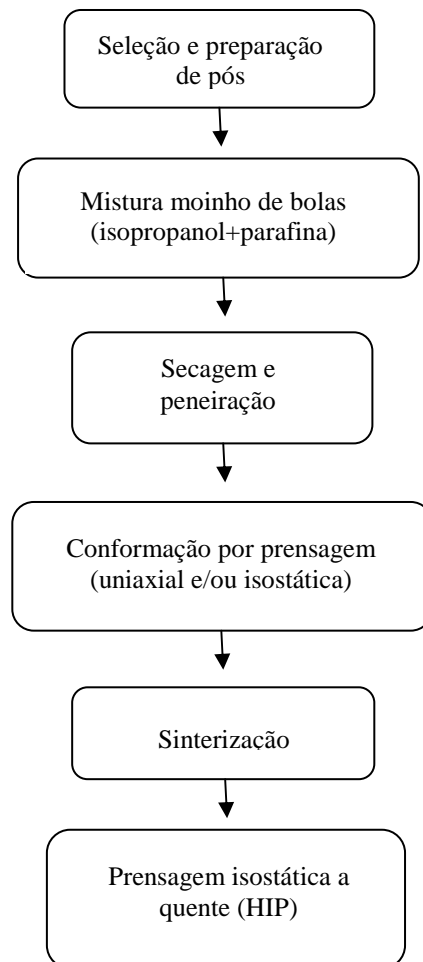


Figura 1.2 – Esquema representativo das etapas comuns de processamento dos compósitos à base de WC.

1.2.3. Ligantes metálicos nos compósitos à base de WC

Dentro dos ligantes mais usados como ligantes no WC, destaca-se, como já foi referido, o cobalto e por isso o compósito WC-Co é o sistema mais estudado, sobretudo a partir da década de 60-70.

No início dos anos 60, em paralelo com a investigação sobre a utilização do cobalto no compósito, começou a ser estudada a substituição deste pelo ferro, com o intuito de diminuir a temperatura de sinterização ^{11,12}, uma vez que o ferro forma um eutético com o WC a 1143°C, ou seja, 132°C abaixo do eutético do sistema WC-Co. No entanto, verificou-se que o sistema WC-Fe apresentava propriedades inferiores ao compósito WC-Co, para além do ferro ser muito sujeito a oxidações, tornando o compósito pouco atrativo.

Seguiram-se outros estudos acerca de potenciais substitutos ao cobalto. Um dos que obteve especial atenção foi o estudo acerca da adição de níquel por este apresentar uma estrutura e propriedades muito similares ao cobalto. Contudo, o níquel, quando comparado com o cobalto, apresenta pior desempenho mecânico relativamente à dureza e resistência à rutura transversa ¹³.

Existem alguns autores que consideram que pequenas adições de crómio ao compósito WC-Ni podem resultar em propriedades melhores do que as do compósito WC-Ni.

Alternativas mais recentes que se mostram potencialmente mais interessantes em termos de propriedades mecânicas, têm sido conseguidas com a adição de aço inoxidável ao carboneto de tungsténio ^{14,15} e ligas ricas em elementos como o alumínio (Al) e cobre (Cu) ¹⁶.

Tendo em conta o atual estado da arte acerca de compósitos com WC, as investigações estão centradas no desenvolvimento de novos compósitos com propriedades superiores, aperfeiçoamento do processamento dos materiais já existentes, assim como no desenvolvimento de outros e na modificação do material com adições de novos elementos ou ligas metálicas compatíveis.

Para serem atingidos estes objetivos, é necessário fazer estudos principalmente ao nível do comportamento de novos elementos quando combinados com o WC.

Características como a molhabilidade e a reatividade térmica do metal ou liga metálica com o carboneto de tungsténio são largamente determinantes do processo de sinterização convencional destes compósitos e ainda de outros processos, como por exemplo o de infiltração de matrizes porosas de WC e do seu comportamento mecânico e, por isso, devem ser investigadas.

1.3. Diagramas de fases nos Carbonetos Cementados de W

Uma das ferramentas fundamentais para explorar novos compósitos e compreender de uma maneira mais aprofundada as características estruturais em função da composição e da temperatura dos já existentes, é o estudo dos diagramas de equilíbrio de fases. Para além de permitir prever quais as fases presentes durante as várias etapas de processamento e reações entre os componentes a diferentes temperaturas, podem também ser usados para controlar as composições adequadas para cada finalidade. Este conhecimento é de todo importante para a compreensão dos sistemas que foram estudados durante este trabalho pois permite antever possíveis reações entre substratos e ligantes.

O sistema mais estudado é o do compósito W-C-Co pois é o mais usado na indústria de metal duro, como foi dito anteriormente. Por isso, será primeiramente feita uma análise a este diagrama.

1.3.1. Sistema W-C-Co

A figura 1.3 representa uma das secções verticais do sistema ternário W-C-Co para uma composição com 10% pp de cobalto^{17,18,19,20,21}.

O eixo das composições representa o conteúdo de carbono do sistema, correspondente aos conteúdos de W e de C na proporção estequiométrica, relativos ao WC. Observam-se também os limites que correspondem aos conteúdos de carbono máximo e mínimo do sistema.

Este tipo de representação permite seguir o comportamento do sistema a cada temperatura durante o aquecimento/arrefecimento.

O ponto (●) no eixo da composição representa a composição estequiométrica de WC (5,5%C). É possível verificar-se, para essa composição, que com o aumento da temperatura acima de 1350°C, as fases presentes são WC e FCC (líquido) no caso de não haver descarborização, isto é, perda de carbono, significativa. Caso se verifique descarborização e a composição se desloque para uma percentagem de carbono inferior, com o aquecimento entra-se no campo de WC+FCC+M₆C, isto é, há o aparecimento da fase η, que se caracteriza por ser uma fase frágil e como tal altera negativamente as propriedades mecânicas do sistema, implicando perda de ductilidade e tenacidade²¹.

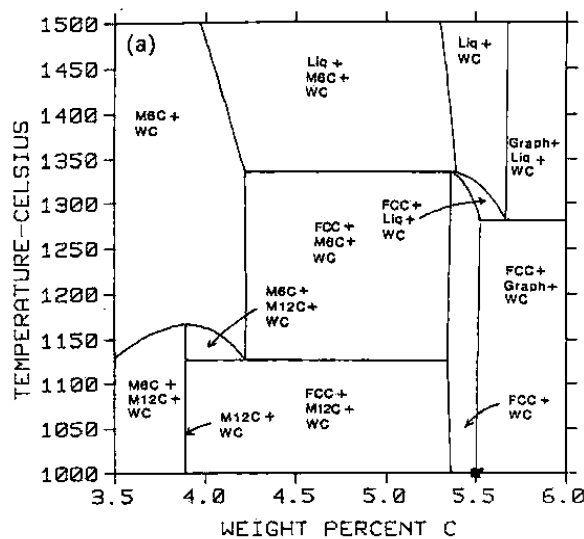


Figura 1.3 – Secção do sistema W-C-Co calculada para 10% em peso de Co⁴.

1.3.2. Sistema W-C-Fe

A substituição total do cobalto por ferro não é promissora, apesar do ferro formar um eutético com o WC a apenas 1143°C²².

No sistema W-C-Fe podem ocorrer defeitos de segregação, devido à grande diferença de pontos de fusão do ferro (1535°C) e à temperatura eutética (1143°C), que não aparecem no sistema W-C-Co, porque esta diferença é menor. O ferro dissolve cerca de 7,5% pp de WC à temperatura eutética²³.

Na figura 1.4 está representada uma secção calculada por Guillermet²⁴ para o diagrama de W-C-Fe, com 10%pp de Fe. Verifica-se que existe uma diminuição nas temperaturas de equilíbrio sólido/líquido, e uma deslocação na região de carbono favorável à formação de WC+CFC, para valores de carbono superiores aos da composição estequiométrica.

Os cálculos sugerem que o efeito favorável da adição de Fe, no decréscimo das temperaturas de equilíbrio do sistema W-C-Fe, é conjugado com uma redução desfavorável da largura da região de composição a e b da Figura 1.3.

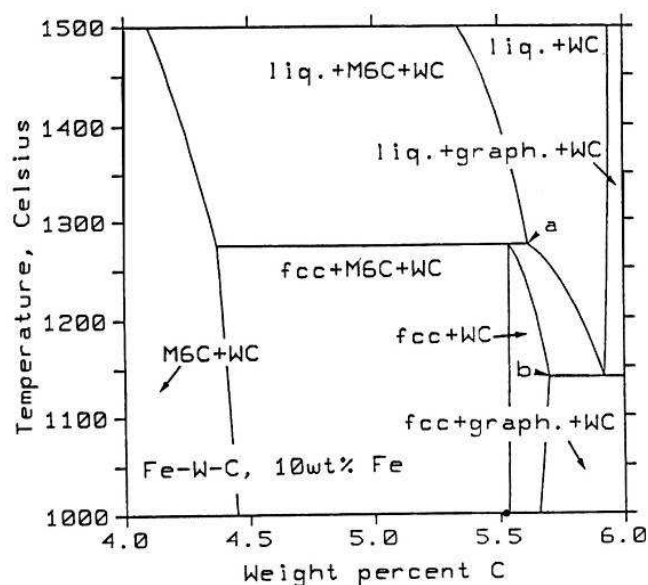


Figura 1.4 - Seção vertical do diagrama de fases W-C-Fe, calculada para 10% pp de Fe²⁴.

1.3.3. Sistema W-C-Ni

Foram feitos estudos que confirmam a semelhança entre os sistemas W-C-Co e W-C-Ni mas demonstram que o tungstênio tem maior solubilidade no níquel e que o WC-Ni possui uma região de duas fases que se estende até temperaturas mais elevadas²⁵.

A figura 1.5 representa uma seção vertical do diagrama W-C-Ni, calculada por Guillermet⁴¹, para 10%pp de Ni.

Comparando com o diagrama W-C-Co representado na figura 1.3, verifica-se que a largura da região WC+CFC não é significativamente alterada, mas a região de conteúdos de carbono favoráveis move-se para valores inferiores de carbono, como se verifica pela comparação com a composição estequiométrica. Observa-se também que a alteração do sistema W-C-Co para W-C-Ni, envolve um aumento nas temperaturas de equilíbrio do ponto eutético e peritético.

A solubilidade do tungstênio no níquel foi apresentada como sendo da mesma ordem de grandeza da solubilidade do tungstênio no cobalto mas ligeiramente superior²⁰.

Em relação à solubilidade do carbono no níquel, alguns autores²⁰ observaram que baixos conteúdos de carbono em equilíbrio no W-C-Ni estavam associados a elevados níveis de tungstênio em solução.

O conteúdo de C que é necessário para localizar a composição na região de duas fases, ronda os 5,5% na liga de WC-10% pp de Ni.

Existem duas opiniões em relação ao efeito do Ni na cinética de formação de fase- η : alguns trabalhos¹⁴ referem que, para baixos conteúdos de carbono, forma-se fase- η mais rapidamente do que no WC-Co, noutros²⁶ é referido que a fase- η forma-se mais lentamente nas mesmas condições.

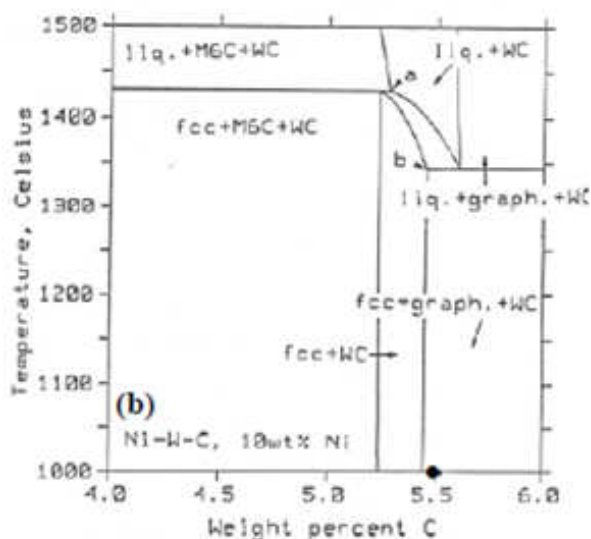


Figura 1.5- Seção vertical do diagrama de fases W-C-Ni calculada para 10% pp de Ni²⁴.

1.3.4. Sistema W-C-Fe-Ni

Não é conveniente a utilização dos elementos metálicos de ferro ou de níquel em substituição do cobalto pois, como referido e contrariamente ao que acontece no sistema W-C-Co, a composição produzida pela mistura de WC estequiométrico com qualquer um destes metais para os teores de ligante normalmente usados, não resulta numa estrutura simples de duas fases, W e ligante CFC, após a sinterização.

No caso do ferro, pode ser sinterizada uma liga com a composição estequiométrica dentro do campo de duas fases, WC+Líquido como se pode verificar na figura 1.4 se a temperatura for superior a 1400°C²². No entanto, durante o arrefecimento a composição estequiométrica entra dentro do campo WC+M₆C+Fe-CFC, formando-se a fase frágil η .

No caso do níquel, às temperaturas de sinterização a composição estequiométrica fica dentro do campo de duas fases, WC+líquido como se verifica na figura 1.5, mas no arrefecimento ocorre a precipitação de grafite²⁴.

Devido às razões apresentadas, foram feitos estudos em ligas de Fe-Ni em substituição do cobalto.

Guillermet^{21,24}, calculou secções de temperatura e composição a partir do sistema W-C-Fe-Ni para Fe+Ni=20% em peso e para razões Fe:Ni de 3:1, 1:1 e 1.3.

A figura 1.6 representa a secção vertical do sistema para uma liga que contém 20% pp de Fe+Ni com razão Fe:Ni de 3:1.

Pode observar-se, a partir da figura 1.6 a), que uma liga com uma mistura estequiométrica de WC com os metais, Fe e Ni, irá precipitar fase η durante o aquecimento dos 1320° aos 1370°C. Apesar da liga, depois do arrefecimento, ir para um campo estável de duas fases (Fe-Ni/CFC e WC) a temperaturas inferiores a 1300°C, os precipitados de fase η formados não serão dissolvidos permanecendo como uma fase fora do estado de equilíbrio a baixas temperaturas.

Na figura 1.6 b) está representada uma projecção da temperatura para as áreas do sistemas W-C-Fe-Ni (20%pp Fe+Ni), que resultarão em grafite ou fase η em equilíbrio com a fase líquida, durante a sinterização ou subsequente arrefecimento²⁴. A zona central indica as composições favoráveis, onde nenhuma das duas fases irá precipitar. A mistura dos metais puros com o WC estequiométrico resultará em estruturas favoráveis somente se o valor de Ni/(Ni+Fe) se encontrar na região entre os 45 e 95%.

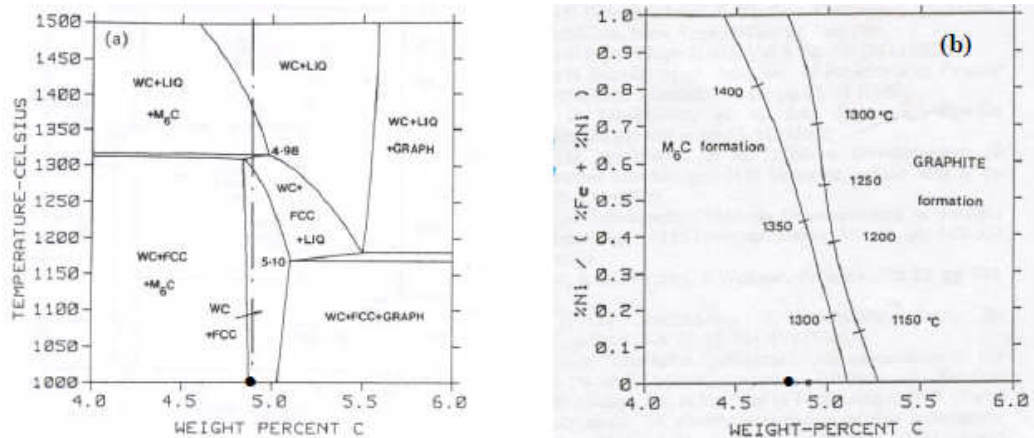


Figura 1.6- a) Secção vertical do diagrama de fases Fe-Ni-W-C calculada para Fe+Ni=20%pp e %Fe:%Ni=3:1²⁴.

b) Curvas calculadas que mostram a composição de uma mistura WC+líquido em equilíbrio com CFC+M₆C(esquerda) ou CFC+grafite, para Fe+Ni=20%pp²⁴. O ponto (●) representa a composição estequiométrica.

1.4. Molhabilidade a altas temperaturas

1.4.1. Considerações gerais

Define-se molhabilidade a tendência de um fluido aderir ou espalhar-se preferencialmente sobre uma superfície sólida e é habitualmente definida e quantificada pelo ângulo de contato entre os dois materiais como a Figura 1.7 demonstra, sendo o ângulo resultante ente a linha tangente à interface do líquido e a linha paralela à superfície do sólido. Quanto menor o ângulo, maior a molhabilidade.

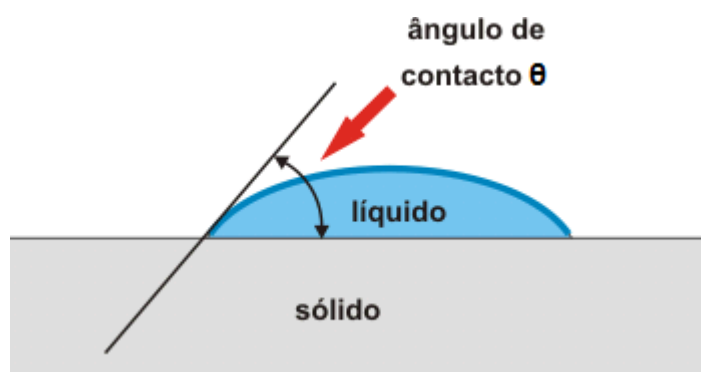


Figura 1.7 – Representação esquemática do ângulo de contato entre uma base sólida e um líquido.

A molhabilidade tem sido um tópico de interesse científico nos últimos dois séculos para cientistas como Dupré, Laplace e Young que observaram o comportamento de alguns sistemas²⁷.

Embora exista ainda um número limitado de estudos de molhabilidade a altas temperaturas, os primeiros estudos de sistemas foram já publicados antes da segunda guerra mundial, motivados principalmente pela importância das propriedades da molhabilidade na metalurgia dos pós e siderurgia. Estes primeiros estudos foram realizados na década de cinquenta por Kingerv nos EUA, Bailey e Watkins no Reino Unido, Kozakevitch na França e Eremenko e Naidich na Ucrânia²⁷.

Na década de oitenta, foi dado um novo impulso a estudos de molhabilidade pelo aumento do interesse na fabricação de compósitos de matriz metálica²⁷.

Embora muitos conceitos básicos tenham sido estabelecidos para ambientes quimicamente inertes, os sistemas também são válidos para altas temperaturas. Estes últimos sistemas possuem características específicas que exercem uma grande influência sobre as propriedades de molhagem. Primeiro, as propriedades da superfície

de quase todos os metais e materiais cerâmicos são extremamente sensíveis a impurezas quando submetidos a altas temperaturas, principalmente na presença de oxigênio, que está invariavelmente contido na atmosfera do forno. Em segundo, ao contrário dos materiais de “baixa temperatura” em que a coesão acontece devido às interações físicas fracas, a altas temperaturas o líquido e o sólido são ligados por forças químicas fortes (metálicas, iônicas e covalente).

Compreender as interações em interfaces não reativas entre diferentes materiais com alta coesão, é um grande desafio e os estudos de molhabilidade permitem a medição dos parâmetros chave do trabalho de adesão.

Finalmente, muitos pares líquido/sólido estão longe do equilíbrio químico e as reações interfaciais podem modificar fortemente a composição química, estrutura e topografia das interfaces. Estas mudanças afetam a cinética de espalhamento e o grau final de molhabilidade.²⁷

Em suma, a molhabilidade, espalhamento e adesão são fenômenos físicos inteiramente relacionados com o comportamento dos materiais e as suas propriedades em situação de interação. O jogo das tensões superficiais que estão envolvidas, determina o grau de molhabilidade entre os dois materiais.

1.4.2. Ângulo de contato

Quando uma gota de líquido é colocada sobre uma superfície sólida, forma-se uma interface tripla entre o sólido, o líquido e o vapor, com uma posição de equilíbrio que depende das forças associadas às três tensões interfaciais. A situação é esquematizada na figura 1.8, que ilustra uma gota de um dado líquido L, sobre uma superfície sólida S, com o vapor V como terceira fase. O ângulo θ , entre a superfície sólida e a tangente à superfície do líquido num ponto da linha de contato com o sólido é designado de ângulo de contato²⁸.

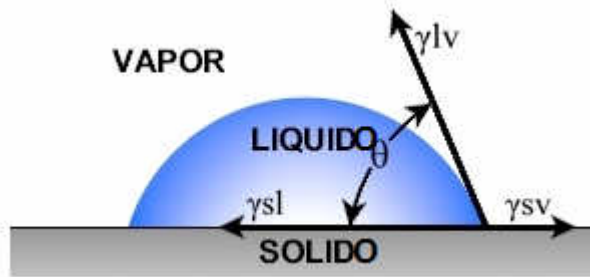


Figura 1.8 – Ângulo de contato de equilíbrio entre um líquido e uma superfície sólida ideal.

Se a superfície for idealmente lisa, plana, homogênea e não deformável, aplica-se a equação de Young (equação 1), que descreve o equilíbrio das forças que atuam na linha tripla onde se encontram a fase sólida, líquida e vapor em simultâneo:

$$\gamma_{LV} \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (\text{Equação 1})$$

em que γ_{LV} é a tensão superficial do líquido em equilíbrio com o vapor, γ_{SV} é a tensão superficial do sólido em equilíbrio com o vapor do líquido e γ_{SL} é a tensão superficial entre o sólido e o líquido.

A aplicação desta equação a sistemas reais apresenta certas limitações pois as condições de equilíbrio não são cumpridas devido ao facto das superfícies sólidas não serem, geralmente, ideais. Existe, no entanto, a possibilidade de se introduzirem correções empíricas na equação para uma melhor aproximação às condições reais.

No caso da energia superficial do sólido em equilíbrio com o vapor do líquido, ser maior do que a tensão interfacial entre o sólido e o líquido, isto é $\gamma_{SV} > \gamma_{SL}$, segundo a equação de Young (eq.1), $\cos \theta$ será positivo e o ângulo de contato será inferior a 90° (figura 1.9 a)). Na situação inversa, isto é quando $\gamma_{SV} < \gamma_{SL}$ os valores de $\cos \theta$ são negativos, pelo que o ângulo de contato será superior a 90° (figura 1.9 b)). Neste caso, diz-se que o líquido não molha o sólido²⁷. Por outro lado, se o ângulo for zero, o líquido será considerado perfeitamente molhante. Deste modo, o valor de ângulo de contato θ permite avaliar a molhabilidade de uma superfície por um determinado líquido.

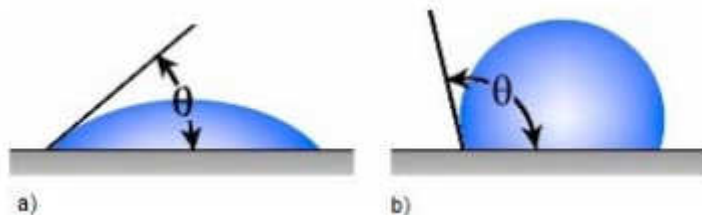


Figura 1.9 – a) Ângulo de contato $\theta < 90^\circ$; b) Ângulo de contato $\theta > 90^\circ$.

1.4.2.1. Métodos de medição

Existem diversos métodos de medição de ângulos de contato estáticos. O método mais usado é o método da gota sésil de onde se pode medir quantitativamente o ângulo de contato, quer para sistemas quimicamente reativos, quer para sistemas inertes.

O método consiste essencialmente em permitir que uma gota de líquido, normalmente na gama de volumes de 0,005 ml a 5 ml, se espalhe sobre um substrato sólido horizontal, até se atingir uma condição de equilíbrio. Assim, a área de superfície do líquido é aumentada e a do substrato é diminuída pela formação da interface líquido/sólido.

Os requerimentos principais para a realização de uma experiência aplicando o método da gota sésil para fenómenos de capilaridade a alta temperatura, são os seguintes:

- Caracterização química dos materiais;
- Substrato plano e horizontal;
- Câmara para proporcionar um ambiente controlado e geralmente inerte;
- Mecanismo de aquecimento da amostra até uma temperatura pré-determinada
- Meios de medição da geometria e dimensão da gota.

O método da gota sésil pode ter algumas variantes como se mostra na figura 1.10. A forma clássica é mostrada na figura 1.10 a) e consiste num pedaço de material sólido, tipicamente com 0,01 ml de volume, que é colocado sobre um substrato e, em seguida, aquecido acima da sua temperatura de fusão. A gota sésil pode ser composta por um material puro ou pode ser uma liga ou um composto químico. Nem sempre é conveniente preparar ligas ou compostos antes da experiência, então, existe uma

variante da técnica clássica, mostrada na figura 1.10 b), que consiste em formar a liga ou o composto *in situ* a partir de uma mistura mecânica dos componentes.

Outra variante do método da gota sésil utiliza um metal ou liga metálica a ser fundida num tubo fechado de cerâmica, posicionado sobre o substrato. Através de um pequeno orifício na extremidade do tubo e por aplicação de pressão de um gás inerte ou de um pistão, o metal deposita-se sobre o substrato como ilustra a figura 1.10. c). A vantagem desta técnica é que a formação dos filmes de óxido do metal líquido é interrompida durante a distribuição. Deve-se, no entanto, tomar cuidado para assegurar que a distância entre o tubo e o substrato seja suficiente para evitar pontes entre eles, mas não tão grande que resulte na queda da gota fora do substrato.

Outro método representado na figura 1.10 d) e 1.10 e), consiste na deposição de uma gota sobre um substrato inerte, que é então levantada com a ajuda de outro substrato. Uma das variantes da técnica mede o ângulo da gota no substrato superior e outra das vertentes mede o ângulo da gota entre os dois substratos.

Por fim, outra técnica utilizada, denominada por placa inclinada, consiste num substrato inclinado em que a gota é colocada na parte mais alta e escorre ao longo do substrato, figura 1.10 f). Esta técnica é normalmente usada para líquidos de baixa temperatura de fusão²⁷.

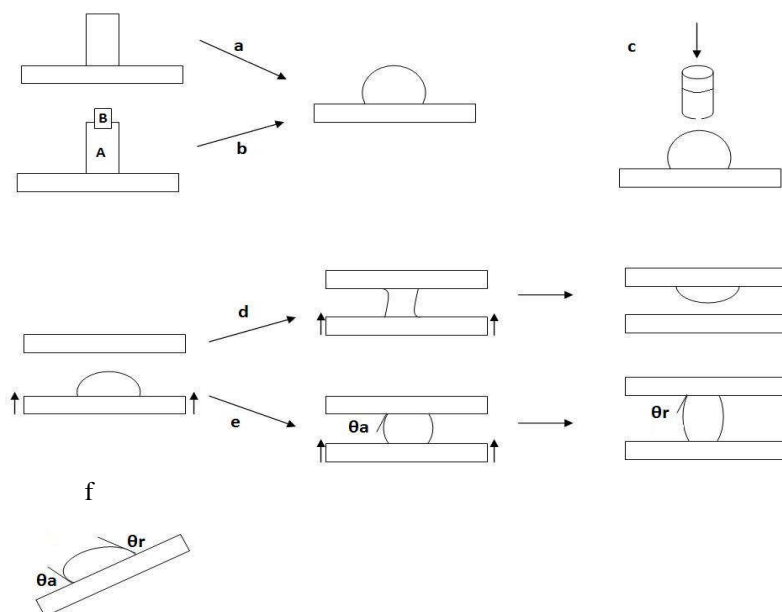


Figura 1.10 – Métodos para a realização de ensaios da gota sésil: **a)** técnica clássica, **b)** formação *in situ* de uma liga metálica, **c)** gota dispensada, **d)** gota transferida, **e)** substrato duplo, **f)** placa inclinada.

1.4.2.2. Fatores que influenciam a medição

A medição do ângulo de contato não é um processo simples. O comportamento da molhabilidade de um sólido por um líquido pode ser influenciado por vários fatores tais como: rugosidade e heterogeneidade da superfície do substrato, reações entre o líquido e o sólido, atmosfera do ensaio, tempo e temperatura.

➤ Rugosidade e heterogeneidade

A influência da rugosidade e de heterogeneidades das superfícies sólidas em testes de molhabilidade têm sido tema de vários estudos ao longo dos anos^{29,30,31}.

De acordo com estes trabalhos, os substratos usados devem ser lisos, planos, horizontais, quimicamente homogêneos, inertes e estáveis a altas temperaturas na atmosfera a ser testada.

No entanto, as superfícies dos sólidos não são assim tão perfeitas e em virtude disso pode haver alterações locais nas energias superficiais, obtendo-se valores de ângulo de contato diferentes da condição de equilíbrio. A esta variação da molhabilidade é dado o nome de histerese do ângulo de contato e é definida como sendo a diferença entre o maior e o menor valor de θ para uma determinada condição experimental como se ilustra na figura 1.11.

Os dois principais fatores que podem causar a histerese do ângulo de contato são a heterogeneidade topográfica, causada pela rugosidade do substrato ou porosidade superficial, como ilustrado na figura 1.11 a) e a heterogeneidade química devido à presença de contaminantes, segregações e inclusões na superfície do sólido, como indicado na figura 1.11 b).

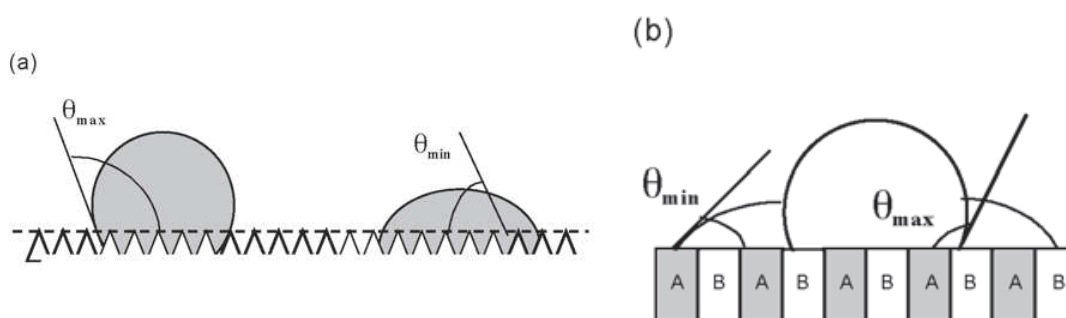


Figura 1.11: a) Efeito da rugosidade da superfície e ; b) Efeito da heterogeneidade química da superfície na medição do ângulo de contato³¹.

Entre os modelos teóricos que descrevem o efeito da rugosidade no valor do ângulo de contato, os mais conhecidos são os de Wenzel (1936) e Cassie-Baxter (1944).

A teoria de Wenzel assume que o líquido estabelece contato com a superfície rugosa do substrato, ocupando as depressões nele contidos, dando origem a um ângulo de contato alterado pelo aumento da área de superfície associada a uma maior rugosidade. O ângulo de contato de equilíbrio entre um líquido e uma superfície com rugosidade θ^w , segundo Wenzel, é dado pela seguinte expressão:

$$\cos \theta^w = r \cos \theta \quad (\text{Equação 2})$$

Sendo r o fator de rugosidade que é definido entre a razão da área real e da área projetada e θ o ângulo equivalente medido numa superfície lisa. Tendo em conta que r é sempre maior do que um, este modelo prevê que o ângulo de contato quando um líquido molha a superfície ($\theta < 90^\circ$), vai decrescer quando essa superfície se tornar rugosa ($\theta^w < \theta$). De igual modo, o ângulo de contato quando o líquido não molha a superfície ($\theta > 90^\circ$) vai aumentar quando essa superfície se tornar rugosa ($\theta^w > \theta$)³².

Já o modelo Cassie-Baxter assume que o líquido não molha completamente a superfície rugosa, devido à permanência de ar entre as depressões da superfície.

Segundo Cassie, o ângulo de contato medido numa superfície rugosa é dado por:

$$\cos \theta^{CB} = -1 + \phi_s (1 + \cos \theta) \quad (\text{Equação 3})$$

Sendo ϕ_s a fração de sólido em contato com o líquido e θ o ângulo medido numa superfície equivalente lisa³².

As duas equações mostradas anteriormente foram deduzidas com vista a minimizar a energia de superfície de gotas hemisféricas depositadas em superfícies com rugosidade e são usadas na maioria dos trabalhos em que se estuda o efeito da rugosidade, pois são aproximações aceitáveis face a resultados experimentais³³.

➤ Reações entre o substrato e o Líquido

❖ Sistemas reativos

Durante o ensaio de molhabilidade podem ocorrer reações químicas entre o substrato sólido e o líquido. Alguns efeitos são observados da reação entre o material base e o material a ser testado e podem ter as seguintes origens: formação de produtos de reação interfaciais, que possuem diferentes propriedades comparadas com os materiais iniciais e que podem proporcionar um aumento do espalhamento do líquido sobre o sólido; dissolução do substrato para o interior da gota formada, que afeta o molhamento e pode diminuir o ângulo de contato medido como está representado na figura 1.12.^{34,35}

Para este tipo de sistemas, alguns autores^{34,36} afirmam que muitas vezes a medida do ângulo de contato é determinada pelo produto de reação (PR) e não pelo substrato sólido uma vez que, tal como indicado na figura 1.12 b), o líquido (L) fica em contato direto com esta nova fase formada na interface.

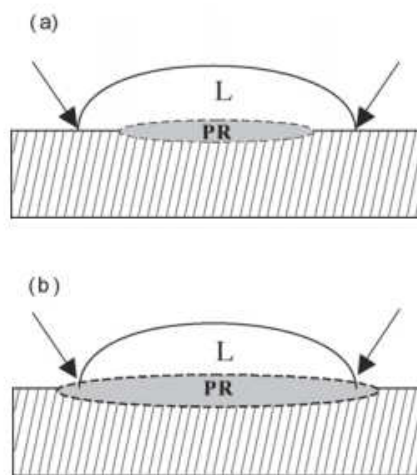


Figura 1.12 – Efeito da estrutura e dimensões da região de produto de reação (PR) nas medidas do ângulo de contato.

❖ Sistemas não-reativos

Alguns autores consideram que quando $\theta > 90^\circ$ (fig.1.13), não há molhamento do sólido pelo líquido, ou seja, não ocorre espalhamento do líquido. Outros admitem que para $\theta = 90^\circ$, o sistema também é não reactivo^{34,36}.

Nestes sistemas, há falta de reação ou transporte de massa dos átomos através da interface sólido-líquido, a energia atrativa para o molhamento é a interação física reversível, como as forças de Van der Waals. Neste caso, a molhabilidade é definida pelo ângulo de contato θ representado pela equação de Young (eq.1) e sob condições não reativas o molhamento ocorre quando $\gamma_{SV} > \gamma_{SL} > \gamma_{LV}$.

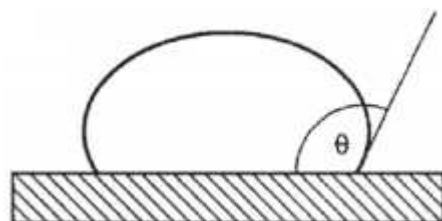


Figura 1.13 – Representação do ângulo de contato maior do que 90°.

❖ Atmosfera do Ensaio

Os gases presentes na atmosfera em que o ensaio de molhabilidade é realizado, particularmente a pressão parcial de oxigênio (P_{O_2}), podem afetar diretamente os valores das energias interfaciais. Assim, a atmosfera tem influência significativa no valor do ângulo de contato, uma vez que de acordo com as equações que descrevem a molhabilidade considera-se sempre a variação das energias interfaciais líquido-vapor e sólido-vapor³⁷.

Quando o ensaio é efetuado em atmosfera oxidante, ocorrem alguns fenômenos físico-químicos durante o aquecimento que pode influenciar os resultados. Alguns exemplos destes fenômenos são:

- Oxidação do substrato, principalmente aqueles que têm afinidade com o oxigênio (quando estudados em ambiente que contém oxigênio, água ou dióxido de carbono), como ilustra a figura 1.14 a) e b);
- Oxidação do material que fica sobre o substrato, que é mais comum no alumínio (Al) e suas ligas;
- Remoção da superfície oxidada da gota metálica como por exemplo o Al sob vácuo a temperaturas superiores a 827°C³⁷;
- Oxidação secundária da gota devido à remoção da superfície de substratos oxidados como mostrado na figura 1.14 c);

- Efeito de P_{O_2} na tensão superficial do líquido.

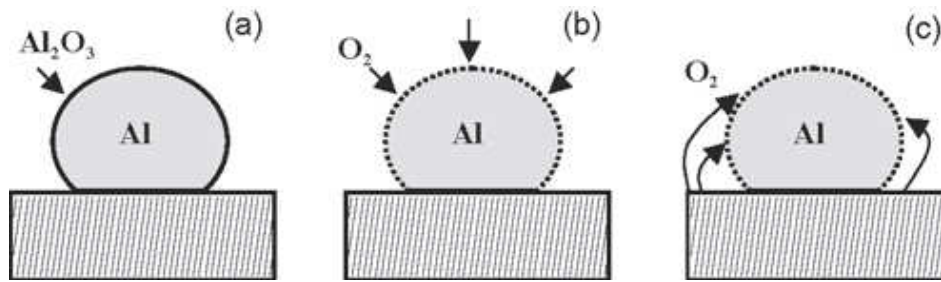


Figura 1.14 - **a)** Formação de uma camada de óxido na gota de Al; **b)** oxidação secundária durante o teste de molhabilidade devido a transferência de oxigênio contido na atmosfera e **c)** devido à remoção da superfície de substratos oxidados.

❖ Tempo

O comportamento da formação do líquido e da molhabilidade do mesmo sobre a superfície do sólido sofre mudanças com a variação do tempo e da temperatura. A altas temperaturas e tempos prolongados, pode observar-se a variação do formato da gota devido a infiltração do líquido nos poros do substrato e/ou devido à evaporação do material que resulta em valores de θ diferentes daqueles observados numa situação de equilíbrio.

É necessário o uso de equipamentos que possibilitem o acompanhamento de todo o processo desde o início da formação do líquido, com posterior deformação da gota, até à etapa em que pode ocorrer a evaporação do líquido para tempos mais longos.

Existe no entanto, uma grande dificuldade em estabelecer uma correlação entre a cinética de molhabilidade com o tempo.

❖ Temperatura

O efeito da temperatura no comportamento da molhabilidade está relacionado com o aumento do espalhamento do líquido e consequente diminuição do ângulo de contato^{38,39,40}.

Medidas precisas da temperatura são de extrema importância para a análise de dados experimentais.

Maior espalhamento do líquido com o aumento da temperatura pode estar associado à presença de fases sólidas na gota que causam a diminuição das energias de superfície a temperaturas menores do que a temperatura de fusão do material da gota. Esta variação das energias superficiais contribui para o rápido espalhamento e proporciona a obtenção de valores de ângulo de contato reduzidos³³.

Para além disso, a temperaturas elevadas a viscosidade do líquido diminui, proporcionando um aumento na velocidade de espalhamento do líquido sobre o sólido.

A influência destes últimos dois fatores, tempo e temperatura, na molhabilidade, depende diretamente do sistema em estudo e também da possibilidade de reações entre os materiais envolvidos. Em alguns sistemas é desejável a ocorrência de reações entre o sólido e o líquido, pois a formação de uma nova fase na interface dos materiais proporciona uma mudança no balanço das energias interfaciais e o espalhamento é favorecido³⁴.

1.5. Referências Bibliográficas

- [1] *Handbook of Refractory Carbides and Nitrides*, Properties, Characteristics, Processing and Applications; Westwood, New Jersey, U.S.A. (1996).
- [2] Cottrell –A.H. Cohesion in Tungsten Carbide, *Materials Science and Tecnology* 1995; 11 (3): 209 – 212.
- [3] Han D. B. and Mecholsky Jr. J. J. Fracture-Behavior of Metal Particulate-reinforced WC-Co composites. *Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing* 1991; 144 (Oct.): 293-302.
- [4] Han D. B. and Mecholsky Jr. J. J. Strength and Toughness Degradation of Tungsten Carbide-Cobalt Due to Thermal-Shock. *Journal of the American Ceramic Society* 1991; 73 (12): 3692-3695.
- [5] Ribeiro F.H., Betta R.A.D., Guskey G.J. and Boudart M., Preparation and Surface Composition of Tungsten Carbide Powders with High Specific Surface Area, *Chemistry of Materials*, 1991; 3 (5): 805-812.
- [6] Chermant-J.L. and Osterstock-F. Fracture toughness and fracture of WC-Co composites. *Journal of Materials Science* 1976; 11: 1939-1951.
- [7] Leclercp G., Kamla M., Lamonier J.F., Feigenbaum L., Malfoy P. and Leclercp L., Treatment of Bulk Group-VI Transition- Metal Carbides with Hydrogen and Oxygen, *Applied Catalysis A: General* 1995; 121: 169 – 190.
- [8] Viswanadham R.K. and Lindquist P.G., Transformation- Toughening in Cemented Carbides. Part I, Binder Composition Control, *Metallurgical Transactions A* 1987; 18^a. 2163 – 2173.
- [9] Raghunahan S., Caron R. and Sandell P., Tungsten Carbide Tecnologies, *Adavnced Materials & Processes* 1996, 4: 21 – 23.

- [10] Pastor H., Centenaire de la découverte du carbure de tungstène par Henri Moissan; historique du développement de ce matériau. *La Revue de Métallurgie-CIT/Science et Génie des Matériaux* 1997; 1537-1552.
- [11] Prakassh L., H Polleck H. Thummler F. and Walter P.; The influence of the binder composition on the properties of WC-Fe/Co/Ni; *Modern Developments in Powder Metallurgy* 1981; 14: 225-68.
- [12] Moskowitz-D. Abrasion Resistant Iron-Nickel Bonded Tungsten Carbide. *Modern Developments in Powder Metallurgy* 1977; 10: 225-234.
- [13] Penrice-T.W. Alternative binders for hard Metals. *Carbide and Tool Journal* 1988; 20 (4): 12-15.
- [14] Fernandes C.M., Senos A.M.R., Vieira M.T.(2006) Sintering of tungsten carbide particles sputter-deposited with stainless steel. *International Journal Refr Metals Hard Mater* 2006, 21: 147-154;
- [15] Fernandes C.M., Senos A.M.R., Vieira M.T.(2006) Particle Surface properties of Stainless steel-coated tungsten carbide powders. *Powder Technol* 2006, 164: 124-9;
- [16] Zhao Y., Wang Y., Zhou Y., Shen P., Reactive wetting and infiltration of polycrystalline WC by molten Zr₂Cu alloy, *Scripta Materialia* 2010, 63: 887-890.;
- [17] Guillermet AF. Thermodynamic Properties of the Co-W-C System. *Metallurgical Transactions A* 1989; 20A(May): 935-956.
- [18] Markström A, Sundman B and Frisk K. A revised thermodynamic description of the Co-W-C system. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 2005; 26(2): 152-160.
- [19] Uhrenius B. Contribution to the Knowledge of Phase Equilibria in Tungsten-Carbon Based Systems. *Scandinavian Journal of Metallurgy* 1991; 20(1): 93-98.

- [20] Gruter M. These Untersuchungen in der systemen Co-C, Co-WC. *Germany: Munster* 1959;
- [21] Guillermet AF. The Co-Fe-Ni-W-C Phase Diagram: A Thermodynamic Description and Calculated Sections for (Co-Fe-Ni) Bonded Cemented WC Tools. *Zeitschrift - fur- Metallkunde* 1989; 80(2): 83-94.
- [22] Ekemar-S, Lindholm-L. and Hartzell-T. Aspects on Nickel as a binder metal in WC-based cemented carbides, *Proc. 10th Plansee Seminar – Metallwerk Plansee* 1981; 1:477-824.
- [23] Upadhyaya-G.S. and Bhaumik- S.K Sintering of submicron WC-10 wt.% Co hard metals containing nickel and iron. *Materials Science and Engineering A-(Structural Materials Properties Microstructure and Processing)* 1988; A105-106: 249-256.
- [24] Guillermet-AF. Use of Phase-Diagram calculations in Selecting the composition of Fe-Ni Bonded WC tools. *International Journal of Refractory & Hard Metals* 1987; 6 (1):24-27.
- [25] Tracey-V.A. Nickel in Hardmetals. *Refractory Metals & Hard Materials* 1992; 11 (137): 149.
- [26] Chaporova-I.N. and Shchtlina-Y.A. Investigations of the carburizing process in tungsten carbide hard alloys with cobalt and nickel. *Hard Metal Production Technology and Research in the USSR* 1964:196-211.
- [27] Eaustathopoulos N., Nicholas M.G. and Drevet B., Wettability at high temperatures, *Pergamon Materials Series* 1999;
- [28] Barnes G.T. Gentle I.R., *Interfacial Science and Introduction*. 2005: *Oxford University Press*.

- [29] N. Siddiqi, B. Bhoi, R. K. Paramguru, V. Sahajwalla, O. Ostrovski, "Slag-graphite wettability and reaction kinetics- part 1, Kinetics and mechanism of molten FeO reduction reaction", *Ironmaking Steelmaking* 27, 5 2000 367-372.
- [30] N. Siddiqi, B. Bhoi, R. K. Paramguru, V. Sahajwalla, O. Ostrovski, "Slag-graphite wettability and reaction kinetics- part 2, Wettability influenced by reduction kinetics", *Ironmaking Steelmaking* 27, 2000 437-441.
- [31] J. Long, M. N. Hyder, R. Y. M. Huang, P. Chen, "Thermodynamic modeling of contact angles on rough, heterogeneous surfaces", *Adv. Colloid Interface Sci.* 118, 1-3 2005, 173-190.
- [32] Wenzel, R.N, Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1936, 28 988-994.
- [33] Barbieri, L., E. Wagner, and P. Hoffmann, Water wetting transition parameters of perfluorinated substrates with periodically distributed flat-top microscale obstacles. *Langmuir*, 2007, 23(4): p. 1723-1734.
- [34] A. P. Luz, S. Ribeiro, "Wetting behaviour of silicon nitride ceramics by Ti-Cu alloys", *Ceram.Int.* 2006.
- [35] N. Sobczak, M. Singh, R. Asthana, "High-temperature wettability measurements in metal/ceramic systems - some methodological issues", *Current Opinion Solid State Mater.Sci.* 9 2006 241-253.
- [36] P. R. Chidambaram, A. Meier, G. R. Edwards, "The nature of interfacial phenomena at copper-titanium/alumina and copper-oxygen/alumina interfaces", *Mater. Sci.Eng.* 1996, A206, 2 249-258.
- [37] V. Laurent, D. Chatain, C. Chatillon, N. Eustathopoulos, "Wettability of monocrystalline alumina by aluminium between its melting point and 1273K", *Acta Mater.* 36 1988, 71797-1803.

- [38] R. M. Balestra, S. Ribeiro, S. P. Taguchi, F. V. Motta, C. Bormio-Nunes, "Wetting behaviour of Y_2O_3/AlN additive on SiC ceramics", *J. Eur. Ceram. Soc.* 2006, 26, 16 3881-3886.
- [39] A. P. Luz, S. Ribeiro, "Wetting behaviour of silicon nitride ceramics by Ti-Cu alloys", *Ceram. Int.* 2006 doi:10.1016/j.ceramint.2013.09.23.
- [40] A. Contreras, C. Angeles-Chávez, O. Flores, R. Perez, "Structural, morphological and interfacial characterization of Al-Mg/TiC composites", *Mater. Charact.* 2007 58, 8-9 685-693.

Capítulo II – Procedimento Experimental

2. Procedimento Experimental

Neste capítulo apresentar-se-á uma descrição dos materiais de base utilizados durante este estudo, seguida de uma exposição das etapas de processamento realizadas.

Será também efetuada uma descrição detalhada das técnicas utilizadas na caracterização química, estrutural, morfológica e na medição dos ângulos de contato dos materiais investigados.

2.1. Materiais

Os materiais utilizados na realização deste trabalho, foram essencialmente o substrato, que funcionou como base, e o metal ou ligas metálicas, cujo ângulo de contato se pretendia medir. Foram testados substratos com composições diferentes e metais e ligas metálicas na forma de chapa e de pós prensados.

2.1.1. Substratos

O objetivo inicial proposto é a avaliação da molhabilidade de materiais metálicos no WC. No entanto, verificou-se não existirem substratos densos de WC, sem qualquer tipo de aditivos disponíveis no mercado. Assim, optou-se inicialmente por usar substratos disponíveis de WC com o menor teor de cobalto, 3.5% pp, para a realização dos ensaios de molhabilidade. Estes substratos tinham uma geometria quadrada com 1.3 cm e uma espessura de 0.46 cm e serão designados ao longo do trabalho como WCCo.

Os estudos seguintes foram feitos nos substratos adquiridos (quadrados com dimensões de 2 cm de lado e 0.2 cm de espessura) revestidos com filmes de WC (WCCo-filme), através da técnica de deposição física em vapor (PVD), mais especificamente por pulverização catódica.

Este método realiza-se em vácuo e consiste em bombardear o alvo de material a depositar (neste caso de WC) por iões de um gás inerte (árgon ou néon, previamente ionizados), que formam um plasma, provocando a ejeção de átomos ou conjunto de átomos da superfície deste material, por troca de movimento¹.

As espécies ejetadas são então depositadas no substrato (WCCo), formando um revestimento.

Para aumentar o número de iões do plasma junto ao alvo usam-se, por vezes, campos magnéticos intensos próximos e paralelos à sua superfície, que forcem os

elétrons a movimentos helicoidais em torno das linhas de força do campo magnético e que levam a um aumento substancial da concentração de íons junto à superfície do alvo^{1,2}. A figura 2.1 apresenta um esquema ilustrativo do processo de pulverização catódica.

A pulverização catódica de revestimentos de WC em substratos de WCCo foi efetuada no equipamento da marca Hartec, existente no Departamento de Engenharia Mecânica na Universidade de Coimbra. As condições de deposição estão indicadas na tabela 2.1.

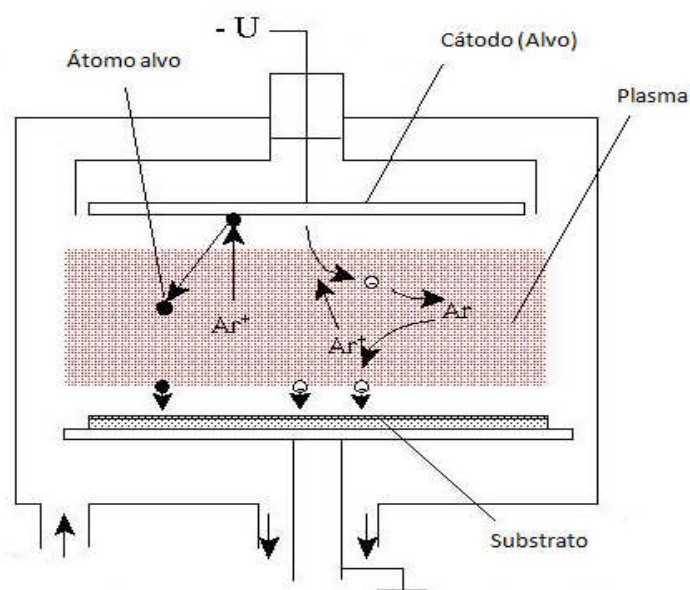


Figura 2.1 – Representação esquemática do processo da pulverização catódica.

Tabela 2.1 – Condições do processo de revestimento dos substratos de WCCo com filmes de WC através da pulverização catódica.

Pressão de deposição (mPa)	0.5
Potência de deposição (W)	500
Polarização do substrato (V)	50
Tempo (min)	20

Numa última fase prepararam-se substratos densos de WC a partir de pós com tamanho médio de partícula de 2.5 μ m, que posteriormente foram submetidos a prensagem uniaxial a quente em molde de grafite até uma temperatura de 1650°C com uma pressão de 20MPa durante duas horas conforme esquema ilustrado na figura 2.2. A

densidade da amostra consolidada foi avaliada através do método de Arquimedes e as suas dimensões finais eram de 2cm de diâmetro e 0,5cm de espessura.

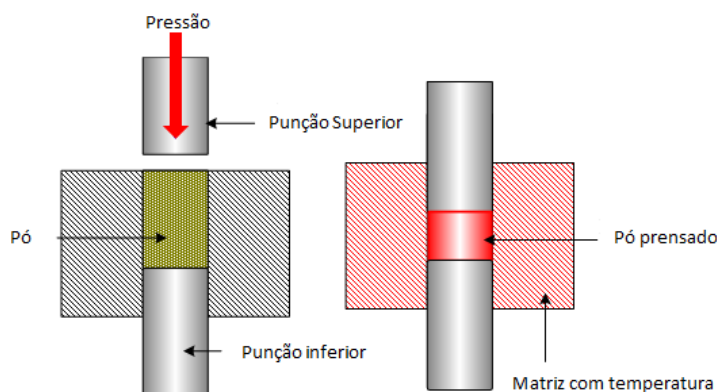


Figura 2.2 – Esquema de montagem do sistema de prensagem a quente de pós.

2.1.1.1. Rugosidade

Para medir a rugosidade superficial dos substratos, usou-se um rugosímetro da marca Hommel Tester T 1000 representado na Figura 2.3 (Hommelwerke, GmbH, Alte Tuttinger Strebe 20.D-7730 VS-Schwenningen), constituído por um aparelho de avaliação de alta sensibilidade, que determina quantitativamente a rugosidade.

O rugosímetro consiste numa pirâmide de diamante de dimensões conhecidas, que percorre uma superfície do material fornecendo uma visão bidimensional da mesma. O movimento do diamante é convertido num sinal eletrónico através de um transdutor, que é amplificado e convertido em informação digital.



Figura 2.3 – Rugosímetro Hommel Tester T 1000.

Foram efetuadas, para cada substrato, medições segundo três dimensões separadas de cerca de 120°, como ilustra a figura 2.4.

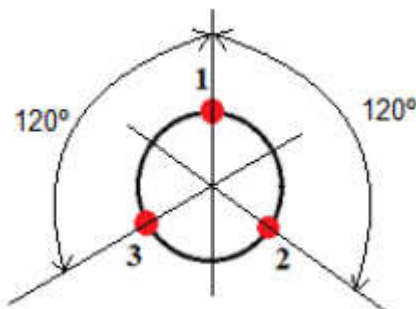


Figura 2.4 – Pontos de medição da rugosidade da superfície dos substratos.

2.1.2. Metais e Ligas Metálicas

Os metais e ligas metálicas foram ensaiados em forma de chapas, previamente adquiridas, e outros em forma de pó compactado devido à dificuldade de se encontrarem chapas de algumas ligas metálicas. Estas duas formas têm também o objetivo de se poder avaliar o efeito do tipo de consolidação do metal na medição do ângulo de contato.

Na tabela 2.2, descrevem-se os materiais experimentados assim como a sua forma.

Tabela 2.2 – Metais e ligas metálicas testadas e as suas formas.

Materiais	Chapa	Pós
Cobre (Cu)	✓	✓
Aço inoxidável 316^(a) (Aço 316)	✓	x
Cobalto (Co)	✓	✓
Níquel (Ni)	✓	✓
Ferro (Fe)	✓	x
Alumínio (Al)	✓	x

^(a) Composição química: 68% Fe; 16-18% Cr; 10-14% Ni; 2%Mn

x – Não testado

✓ - Testado

Às amostras em forma de chapa com dimensões aproximadas a um cubo com 0.5 mm de aresta, foram obtidas através de uma etapa de corte da chapa inicial. Seguidamente, fez-se um breve polimento para remover rebarbas provocadas pela etapa de corte e eventuais camadas de óxido formadas.

Foram obtidas amostras prensadas a partir dos pós de cobre, cobalto e níquel, com as características indicadas na Tabela 2.3.

As amostras usadas em forma de pó compactado, foram prensadas uniaxialmente (prensa hidráulica *CARVER Laboratory Press – Model C*), utilizando uma pressão de 250 MPa, durante 60 segundos. As amostras foram compactadas com uma geometria cilíndrica com cerca de 10mm de diâmetro e 3 mm de espessura. De forma a obter as dimensões adequadas, retificaram-se as pastilhas obtidas até se atingirem as dimensões aproximadas às descritas para as amostras em forma de chapa.

Tabela 2.3 – Características dos pós ensaiados.

Composição dos pós	Tamanho médio de partícula (μm)	Pureza (%)	Fornecedor
Cobre (Cu)	10	99.9	Goodfellow
Cobalto (Co)	2	99.8	Durit
Níquel (Ni)	7	99.8	Goodfellow

Verificou-se que o método de prensagem de pós não é viável nem é suscetível de serem tiradas ilações acerca dos ângulos de contato devido ao seu comportamento irregular durante o ensaio. Por este motivo, estes sistemas não foram alvo de estudo uma vez que os resultados obtidos, facilmente induziriam em erro.

2.2. Ciclos térmicos a altas temperaturas

Os ciclos térmicos foram efetuados num forno da *Termolab* com temperatura máxima de 1700°C, equipado com sistema de vácuo conforme se mostra na fotografia da figura 2.5 a). O forno possui um tubo horizontal de alumina, onde as amostras são colocadas no centro, sob uma base de grafite, e com uma das extremidades vedada com um vidro transparente de forma a permitir visualizar, acompanhar e fotografar a amostra durante o ensaio.

Próximo do forno, foi colocada uma câmara fotográfica *Canon EDS 1100D* equipada com uma objetiva *Canon Zoom Lens EF 75-300mm*, de forma a captar as imagens resultantes da fusão do material metálico no substrato de WC. A representação esquemática do forno e do sistema de aquisição fotográfica pode ser visualizada na imagem 2.5 b).

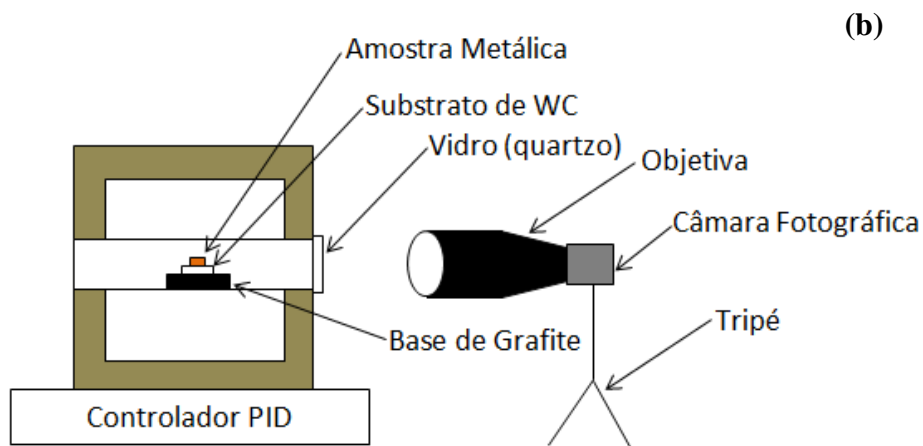


Figura 2.5 - a) Forno horizontal acoplado a um sistema de aquisição de imagens.

b) Representação esquemática da montagem do forno horizontal e sistema de aquisição de imagens, usado para os ciclos térmicos.

As temperaturas e os tempos utilizados para cada ensaio variaram de acordo com a natureza da amostra. A seleção das temperaturas de ensaio foi feita com base nos pontos de fusão das amostras metálicas. Uma vez que um ciclo pode ser demorado, foram feitos vários patamares em cada ciclo de 20 em 20°C a tempos variáveis dependendo da natureza da amostra. A temperatura selecionada para todo o registo de imagem, foi a temperatura à qual o metal começou a sofrer deformação. A Figura 2.6. indica esquematicamente um ciclo com vários patamares.

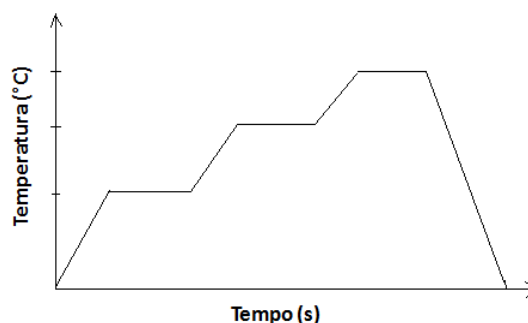


Figura 2.6 – Exemplificação de um ciclo recorrendo a vários patamares de temperaturas.

A Tabela 2.3 indica a temperatura usada para cada tipo de metal e liga metálica, mantendo-se a mesma velocidade de aquecimento (7.5 °C/min) e uma atmosfera de vazio correspondente a uma pressão de ~10 Pa.

Tabela 2.3 – Condições dos ciclos térmicos.

Materiais metálicos	Temperatura de fusão (°C)	Temperatura máxima no controlador (°C)	Temperatura máxima no termopar (°C)	Tempo de patamar (min)
Cu	1083	1150	1100	30
Aço 316	1400	1470	1420	10
Co	1495	1550	1500	10
Ni	1453	1496	1446	10
Fe	1536	1575	1525	10
Al	660	790*	740	30

*Temperatura máxima testada, sem fusão da amostra.

Para o alumínio, foram testadas várias temperaturas superiores à sua temperatura de fusão sempre sem sucesso de fusão do elemento pois, durante o ciclo formou-se uma camada de óxido cuja temperatura de fusão seria muito superior às testadas.

As imagens de todos os ciclos testados foram captadas desde o início da deformação da amostra até à fusão completa da mesma.

2.3. Medição dos ângulos de contato

O software utilizado neste trabalho para a medição dos ângulos de contato foi o Image J. Este software é um programa java de processamento e tratamento de imagens

desenvolvido por Wayne Rasband (Research Services Branch, National Institute of Mental Health, Bethesda, Maryland).

As imagens foram devidamente selecionadas e, uma a uma, foram analisadas neste software que através de linhas traçadas, indica diretamente o valor do ângulo, como a figura 2.7 exemplifica.

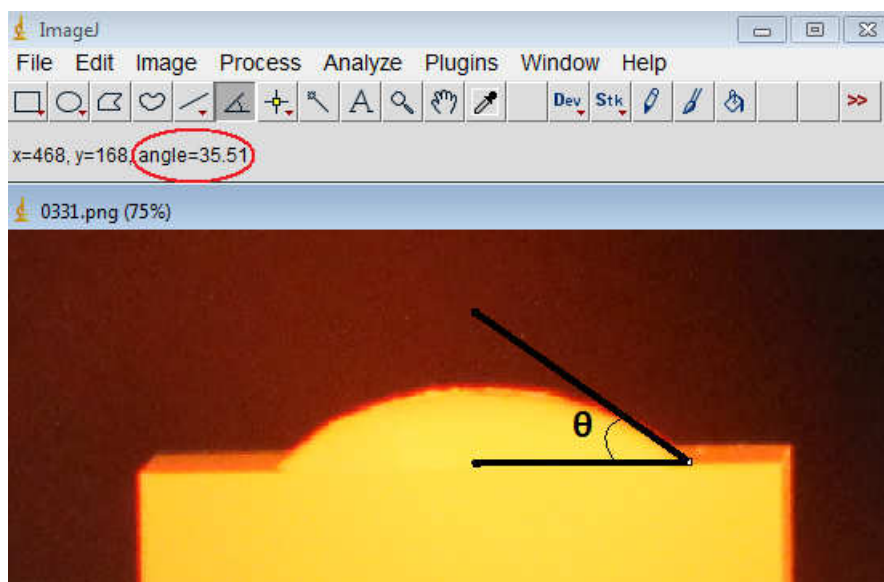


Figura 2.7 – Mecanismo de funcionamento do software Image J para cálculo de ângulos.

2.4. Análise estrutural (DRX)

A caracterização cristalográfica das amostras após o ciclo térmico foi feita qualitativamente através de um equipamento de difração de raios-x RIGAKU ligado a um sistema de controlo e aquisição de dados comandado por um processador. O processador está ligado a um computador equipado com um sistema de recolha e tratamento de dados, que possui uma base de dados com fichas de indexação para determinação das fases cristalográficas ICDD³.

O princípio de funcionamento do equipamento de raios-X é o seguinte: um feixe de raios-X é gerado numa ampola e vai passando através de uma fenda de dispersão automática que controla a abertura de saída do feixe, de forma que este incida na amostra varrendo uma gama de ângulos entre os θ - 2θ . A ampola onde os raios são produzidos, possui um filamento em tungsténio onde é aplicada uma tensão de 40KV.

Identificaram-se as fases formadas na superfície de contato entre o substrato e a amostra metálica segundo as condições da tabela 2.4.

Tabela 2.4 – Condições do ensaio de DRX utilizado na análise qualitativa.

Ângulos de varrimento (2θ)	20° - 60°
Tempo de passo (s)	0,02
Velocidade de varrimento ($2\theta/s$)	3,00°

Para a análise em ângulo rasante, foi utilizado um difratômetro de raios-x da marca Philips X'Pert, modelo MPD usando as mesmas condições descritas na tabela 2.4, com a única diferença que o ângulo de incidência é inferior ao descrito anteriormente. Este tipo de análise é feita quando se pretende analisar a superfície da amostra.

2.5. Análise Microestrutural

A microscopia eletrônica de varrimento (MEV) é uma técnica de análise muito utilizada na caracterização de materiais, dando imagens com contraste topográfico sobre a composição química da amostra.

O MEV utilizado é da marca HITACHI-Modelo SU70 que possui um detetor de elétrons secundários e retrodifundidos e microanálise de dispersão de energia de raios-X (EDS, Bruker, QUANTAX 400).

A análise por EDS foi efetuada para avaliar os perfis de distribuição dos elementos metálicos, ao longo da seção de corte dos substratos após os ciclos térmicos.

As amostras foram cortadas ao meio e impregnadas de resina e endurecedor (Citofix), ficando a face fraturada exposta. De seguida foram polidas durante 30 minutos em cada uma das lixas de 600, 800, 1000 e 1200 mesh. Por último, foram polidas com pasta de diamante de 6, 3 e 1 μm durante cerca de 45 minutos. Depois de prontas, as amostras foram sujeitas a uma deposição de um filme de carbono, necessário para a observação em MEV para permitir que as amostras sejam condutoras.

2.6. Referências Bibliográficas

- [1] Posadowski W.M., Sustained self sputtering of different materials using dc magnetron, *Vacuum* 1995; 46 (8-10): 1017 – 1020.
- [2] Shedden B.A., Kaul F.N., Samandi M. And Windows B., The role of energetic neutrals in reactive magnetron sputtering of nitrogen-doped austenitic stainless steel coatings, *Surface and Coatings Techonoly* 1997: 102 – 108.
- [3] International Center for Diffraction Data; Pennsylvania, USA; (1996).

Capítulo III – Resultados e Discussão

3. Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados os resultados da medição dos ângulos de contato dos metais e ligas metálicas nos diferentes substratos de WC. São também apresentados os resultados da caracterização estrutural, microestrutural e química dos substratos antes e após ensaios de molhabilidade.

Em conjunto com estes resultados, é efetuada uma discussão, com base na revisão bibliográfica deste trabalho, de modo a compreenderem-se os resultados obtidos e assim traçarem-se objetivos para trabalhos futuros.

3.1. Caracterização dos Substratos

Tal como descrito no capítulo 2, secção 2.1.1, foram utilizados três tipos de substratos à base de WC. Inicialmente começaram por testar-se substratos de WC com 3.5% pp de Co (WCCo) por serem os disponíveis no mercado. Numa fase posterior, foram usados os mesmos substratos revestidos com WC, depositado por pulverização catódica (WCCo-filme) e na etapa final usaram-se substratos apenas de WC que foram obtidos por prensagem a quente de pós micrométricos.

De seguida são apresentados os resultados obtidos para a caracterização de cada um dos substratos ensaiados.

3.1.1. Análise Cristalográfica e Microestrutural

➤ WCCo

Para avaliar as fases presentes nos substratos de WCCo efetuou-se uma análise por difração de raios-X ao substrato antes dos ensaios térmicos de molhabilidade.

O difratograma obtido para este substrato é apresentado na figura 3.1 e indica a presença das fases WC e Co, como previsível.

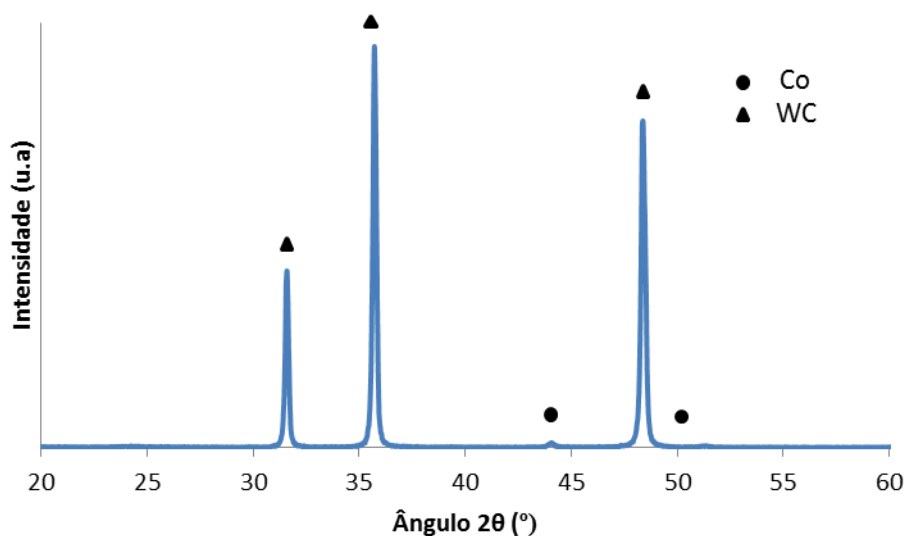


Figura 3.1– Difratoograma do substrato de WCCo.

➤ Revestimento de WC

A obtenção de substratos de WC através da deposição de filmes finos foi uma abordagem experimentada, pois é reportado que a obtenção de compactos completamente densos de WC é difícil de alcançar¹.

Inicialmente, com vista a caracterizar-se a espessura e microestrutura do filme, fez-se uma deposição do mesmo em substratos de sílica, porque estes possuem uma superfície lisa que não interage com o filme, facilitando a sua caracterização morfológica. Desta forma, a espessura do revestimento de WC foi avaliada através de MEV.

Na figura 3.2 a) apresenta-se uma imagem do filme, obtida em secção transversal, que permite visualizar a espessura ($\sim 1 \mu\text{m}$) e a elevada compacidade do filme depositado.

A observação microestrutural da superfície das amostras revestidas foi também efetuada (figura 3.2 b). A comparação entre o substrato WCCo antes e após deposição (figura 3.2b) e 3.2c)) não apresenta alterações significativas. A espessura reduzida e a baixa cristalinidade do filme depositado podem explicar a sua baixa opacidade.

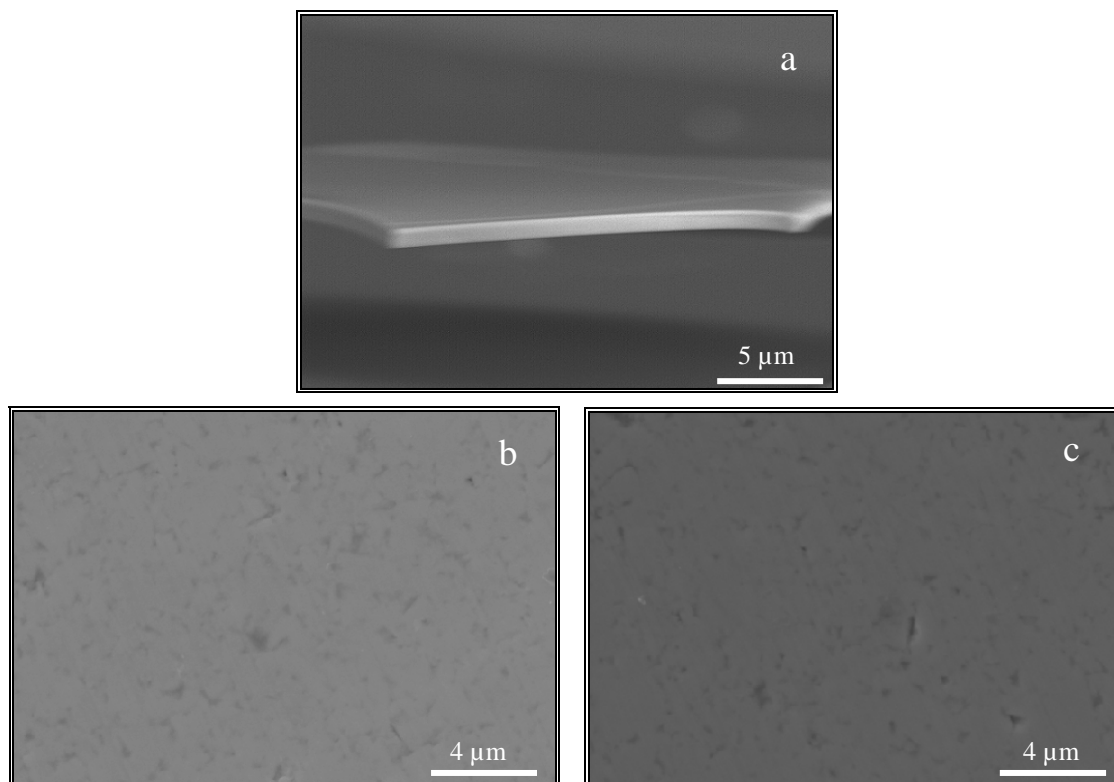


Figura 3.2 – Imagens do filme e do substrato de WC captadas no MEV: **a)** Secção transversal do filme. **b)** Microestrutura da superfície do substrato de WCCo com filme de WC depositado **c)** Microestrutura da superfície do substrato de WCCo sem filme de WC depositado.

Os substratos de WC foram analisados cristalograficamente após a pulverização catódica. Era esperado que esta análise apresentasse diferenças em relação ao antes e depois da deposição, no entanto, os resultados foram muito similares, devido à reduzida espessura do filme referida anteriormente.

Como o revestimento de WC é demasiado fino, o feixe de raios-x projetado contra a amostra, durante a análise de difração de raios-x, consegue penetrar no substrato, de WCCo como se pode verificar no difratograma apresentado na figura 3.3.

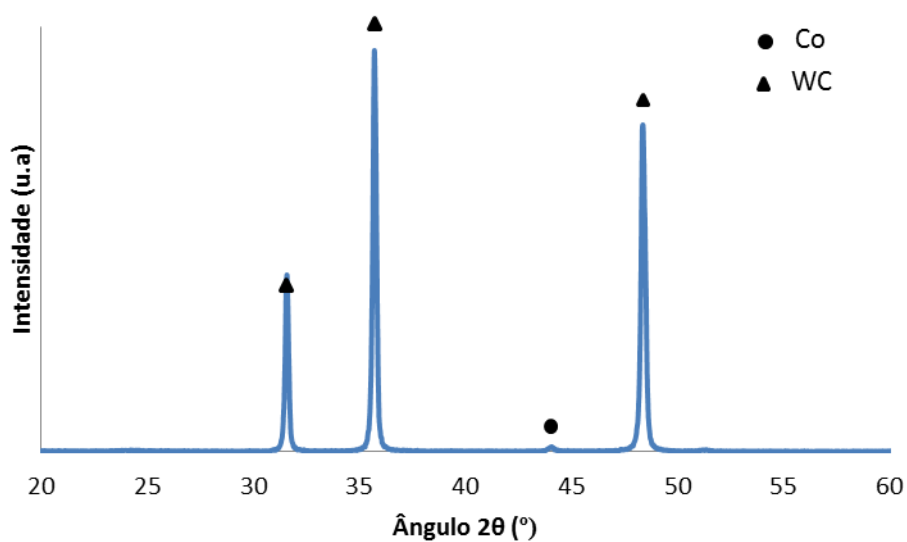


Figura 3.3 – Difratoograma do substrato de WCCo depois da pulverização catódica.

Não se verifica, contudo, presença de outras fases para além do WC e o cobalto.

Como esta análise não foi conclusiva da composição das fases apenas do filme de WC, realizou-se uma análise de difração de raios-x em ângulo rasante, obtendo-se os resultados apresentados no difratograma da figura 3.4.

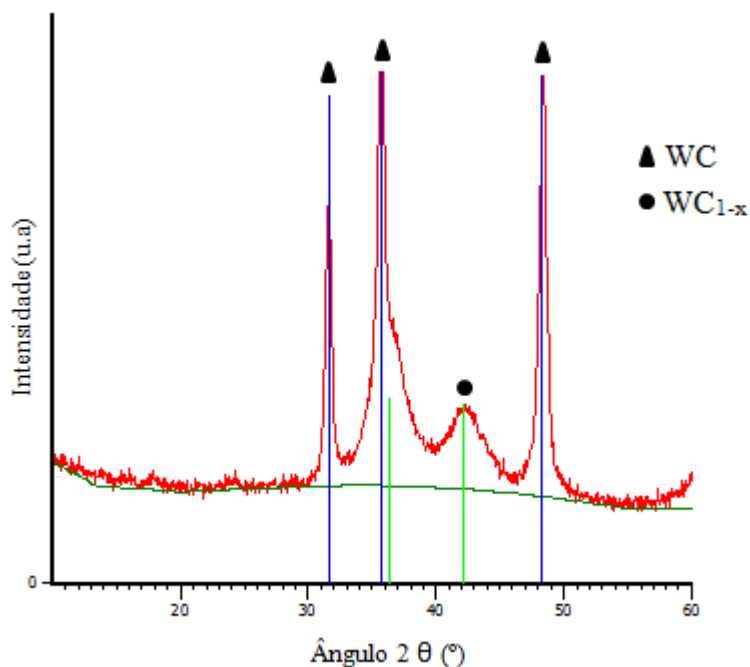


Figura 3.4 – Difratoograma do filme de WC.

Deste modo, conseguiu verificar-se que o filme depositado sobre o substrato WCCo continha uma fase de WC e outra de WC_{1-x} em menor quantidade que indica uma possível descarbonização durante a deposição catódica. É de salientar também que os picos de WC e sobretudo os de WC_{1-x} são bastante alargados, indicando um grau de cristalinidade reduzido do filme depositado.

➤ **WC prensado a quente**

Utilizou-se a prensagem a quente para obter substratos densos de WC. Devido à inexistência de ligante metálico, foi necessário recorrer a temperatura elevada aliada à pressão para obter amostras de WC com elevada densificação. Foi aplicada uma temperatura máxima de 1650°C com uma pressão de 20MPa e conseguiu obter-se uma amostra ~100% densa.

Inicialmente foi feita uma análise cristalográfica aos pós que indicou a presença apenas de WC e após sinterização, fez-se novamente uma análise para averiguar eventuais alterações estruturais (figura 3.5).

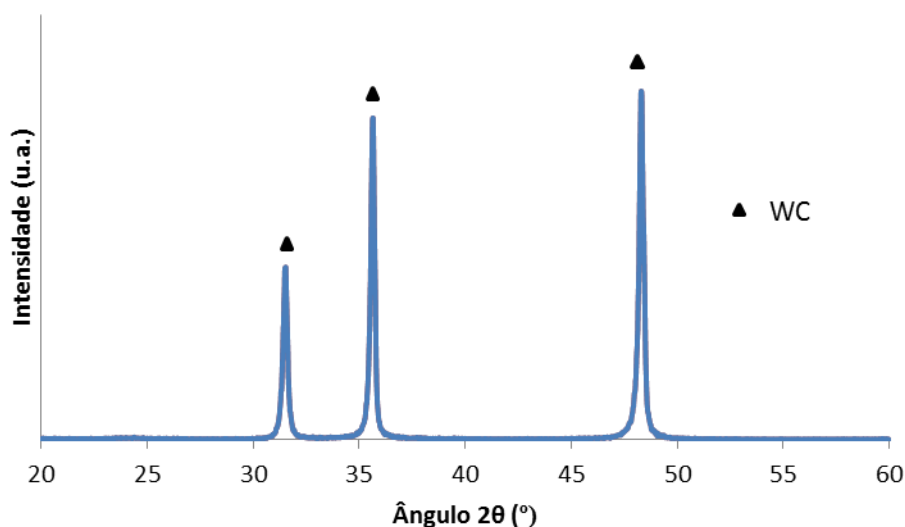


Figura 3.5 – Difratograma do substrato de WC obtido por prensagem a quente.

A análise ao substrato prensado a quente confirmou a presença apenas de WC indicando que, durante a sinterização, as características do material mantiveram-se inalteradas.

O WC é normalmente processado em conjunto com um ligante metálico, como já foi referido, de forma a obterem-se materiais mais tenazes e também com o objetivo de

que o ligante seja promotor do processo de sinterização. O ligante induz o aparecimento de fase líquida que promove a densificação e como consequência, melhores resultados finais de densificação.

Tendo em conta que a prensagem foi feita apenas com WC, a compactação foi mais difícil, no entanto, o substrato apresentou uma densidade de ~100%.

Quando analisado microscopicamente no MEV identifica-se a presença de imperfeições na superfície, como a imagem da figura 3.6 mostra. Estas imperfeições devem estar relacionadas com arrancamentos de material durante a etapa de polimento ou problemas na medição da densidade.

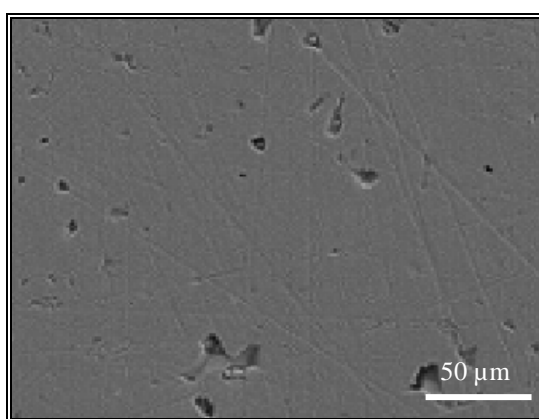


Figura 3.6 – Microestrutura da superfície polida do substrato de WC prensado a quente.

3.1.2. Rugosidade

A rugosidade é um parâmetro importante que pode influenciar a molhabilidade, como foi referenciado no primeiro capítulo deste trabalho e, deste modo a rugosidade dos três substratos; WCCo, WCCo-filme e WC foi avaliada.

As rugosidades médias e máximas foram medidas em três substratos de cada natureza, após polimento fino (pasta de diamante de 1 μm), conforme indicado no capítulo II e estão representadas na tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Medidas das rugosidades média e máxima dos substratos.

Substrato	Rugosidade média –Ra (μm)	Rugosidade máxima –Rz (μm)
WCCo	0.014	0.09
WCCo-filme	0.012	0.06
WC	0.043	0.33

Não foi considerado nos resultados da caracterização dos ângulos de contato o efeito feito da rugosidade nos valores dos ângulos obtidos. No entanto, tendo em conta que a rugosidade é um parâmetro que influencia o valor do ângulo, em testes de molhabilidade, pode considerar-se que o erro foi equivalente nos ciclos efetuados nos substratos de WCCo com e sem filme uma vez que os valores de rugosidade obtidos são muito semelhantes e mais elevado (cerca de 3 a 4 vezes mais) no substrato de WC prensado.

3.2. Ângulos de contato e reatividade – WCCo

3.2.1. Caracterização dos ângulos de contato

Nos substratos de composição WCCo, foram realizados ensaios de molhabilidade dos seguintes materiais metálicos: cobre, aço inoxidável AISI 316, ferro e cobalto, utilizando diferentes ciclos térmicos para cada material. A temperatura a que se observou a formação da gota depende da natureza dos materiais metálicos ensaiados, sendo de 1150°C para o cobre, 1470°C para o aço inoxidável, 1575°C para o ferro e 1550°C para o cobalto.

A formação e evolução da gota para cada um dos materiais ensaiados no substrato WCCo, a cada temperatura correspondente, é apresentada nas imagens 3.7 a 3.10.

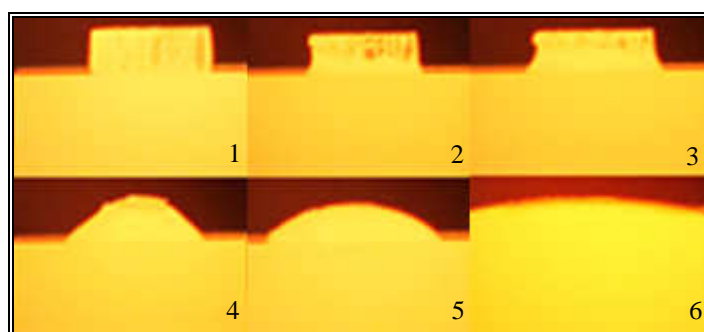


Figura 3.7 – Imagens da evolução do ângulo de contato do cobre no substrato de WCCo à temperatura de 1150°C.

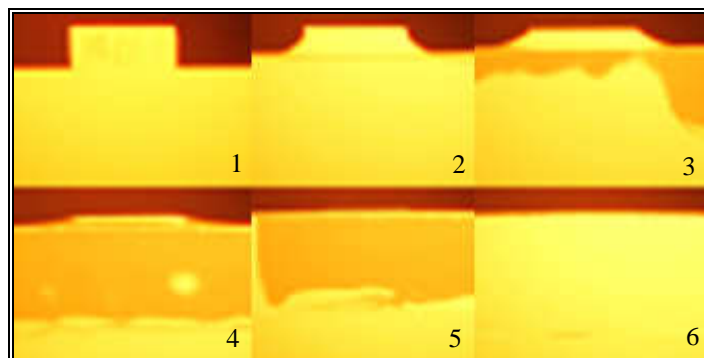


Figura 3.8 – Imagens da evolução do ângulo de contato do aço inoxidável 316 no substrato de WCCo à temperatura de 1470°C .

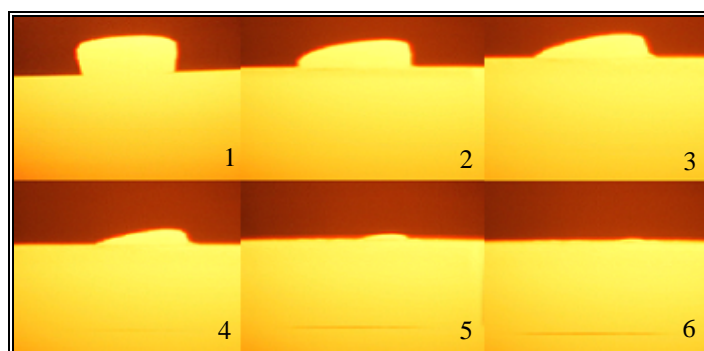


Figura 3.9 – Imagens da evolução do ângulo de contato do ferro no substrato de WCCo à temperatura de 1575°C.

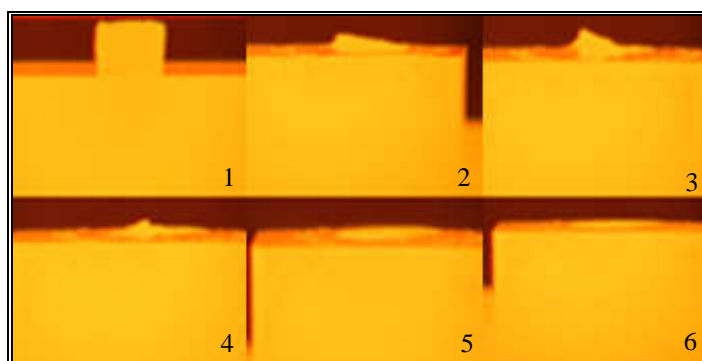


Figura 3.10 – Imagens da evolução do ângulo de contato do cobalto no substrato de WCCo à temperatura de 1550°C.

Através do programa Image J foram medidos os valores dos ângulos de contato nas imagens captadas.

Para facilitar a compilação dos resultados numa forma mais condensada, agruparam-se no mesmo gráfico os resultados da evolução dos ângulos de contato com o tempo dos diferentes materiais metálicos no mesmo tipo de substrato, mas chama-se a

atenção que essa evolução não é diretamente comparável pois os ciclos são feitos a temperaturas variadas. Este tipo de resultados é apresentado para os diferentes tipos de substratos, ao longo do trabalho.

Os resultados da variação do ângulo de contato em função do tempo após a formação da gota no substrato de WCCo estão representados na Figura 3.11 para os diferentes materiais metálicos ensaiados.

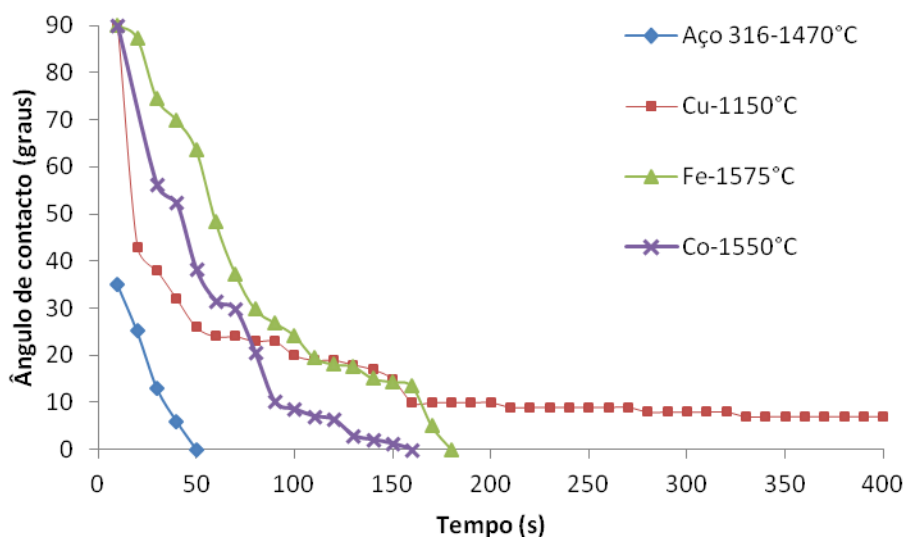


Figura 3.11 – Evolução dos ângulos de contato com o tempo de patamar no substrato de WCCo. Os materiais e as temperaturas de patamar são indicadas na figura.

A tabela 3.2 indica, resumidamente, os valores finais dos ângulos de contato das ligas testadas nos substratos de WCCo.

Tabela 3.2 – Valores finais dos ângulos de contato no substrato de WCCo.

Ligante	Ângulo contato final (°)
Cobre	6
Aço inoxidável AISI316	0
Ferro	0
Cobalto	0

Pela análise da tabela 3.2, verifica-se que o cobre foi o material que apresentou maior ângulo de contato (6 graus), indicando assim, que de todos os ligantes testados é o que menos molha a superfície do WCCo.

Em relação aos restantes ligantes estudados, todos eles molharam completamente a superfície do substrato, antevendo que são bons ligantes.

Pela informação dos gráficos, é ainda visível que o aço inoxidável 316 à temperatura ensaiada de 1470°C, se espalhou rapidamente na superfície do substrato de WCCo seguido do cobalto e do ferro às temperaturas de 1550°C e 1575°C, respetivamente.

3.2.2. Reatividade

A reatividade térmica entre o substrato e o material molhante pode influenciar o ângulo de molhabilidade. Por isso, de forma a analisar as fases existentes na parte superior do substrato de WCCo após o ensaio de molhabilidade, foram efetuadas análises de difração de raios-X. O difratograma obtido após o ensaio ao cobre está representado na figura 3.12.

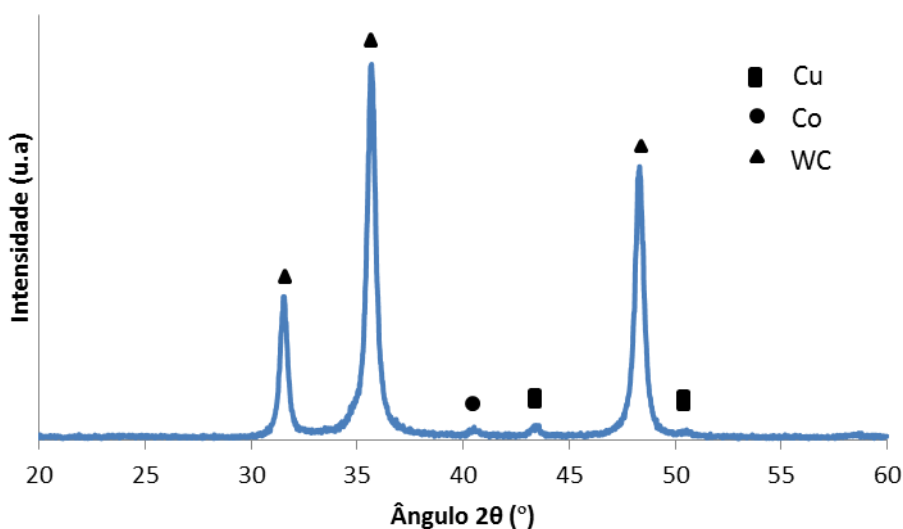


Figura 3.12 – Difratograma do substrato de WCCo com cobre.

As fases detetadas foram as mesmas que existiam inicialmente, revelando que não houve reação entre o substrato e o cobre.

Para o sistema WCCo com aço 316, também foi feita uma análise após o ciclo térmico. Os resultados estão representados na figura 3.13.

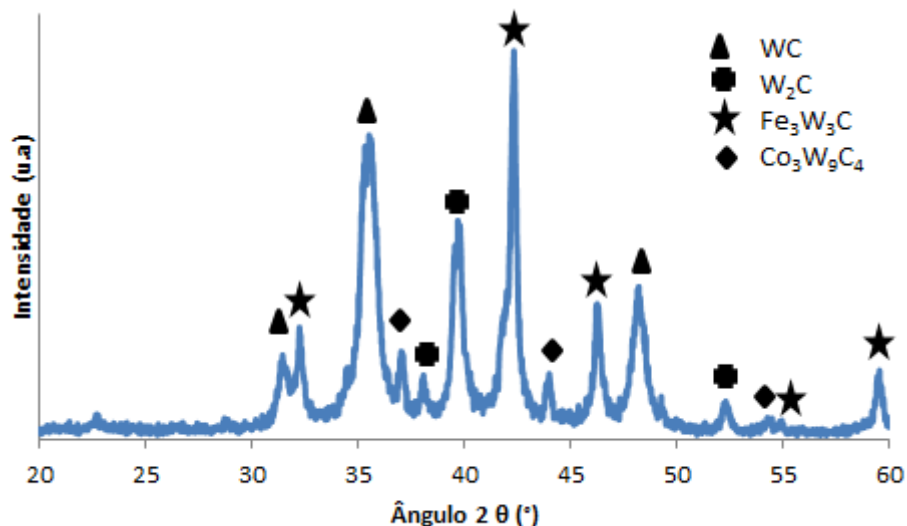


Figura 3.13 – Difratoograma do substrato de WCCo com aço 316.

Analisando o difratograma da figura 3.13, encontram-se alterações da composição de fases. O aparecimento da fase $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$, denominada fase η ou carboneto frágil M_6C é expetável com base no diagrama de fases com a composição mais similar ao sistema analisado, no sistema W-C-Fe-Ni^{3,4,5}, Figura 1.6 e é experimentalmente observável em vários estudos neste sistema². Esta fase forma-se a temperaturas relativamente baixas, a partir dos 750°C^2 , em sistemas com carbono estequiométrico ou deficiência de carbono. Além disso, a formação da fase W_2C e $\text{Co}_3\text{W}_9\text{C}_4$ podem ser sinónimos de descarborização durante o ciclo térmico.

Os resultados da análise de raios-X efetuada ao sistema WCCo com ferro estão representados no difratograma da figura 3.14.

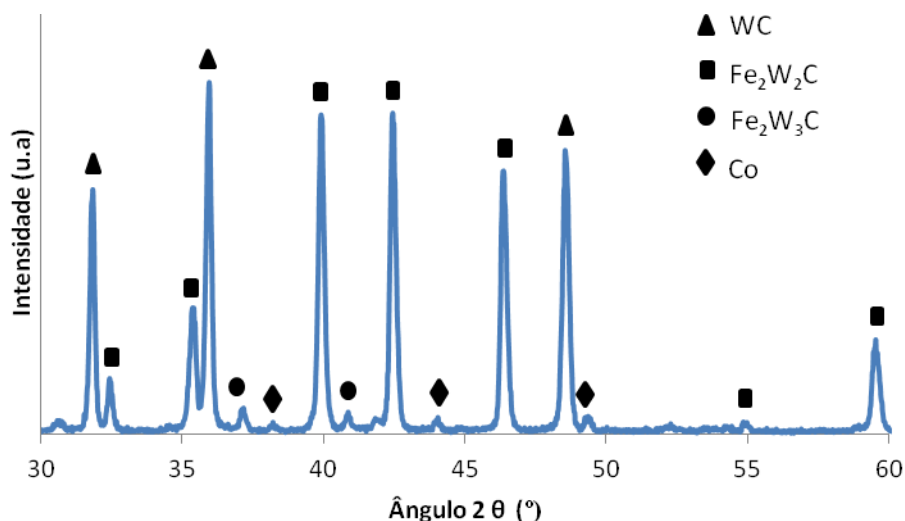


Figura 3.14 – Difratoograma do substrato de WCCo com ferro.

A formação das fases de carbonetos de ferro (Fe₂W₂C e Fe₂W₃C) e o desaparecimento do pico do ferro metálico indica a reação do ferro com o WC do substrato. A análise dos diagramas de fases do sistema WC+Fe na Figura 1.4 apresentada no capítulo 1 indica que a formação de carbonetos de ferro é inevitável mesmo para conteúdos de carbono estequiométricos.⁷

Na figura 3.15 está representado o difratograma relativo ao sistema WCCo e cobalto.

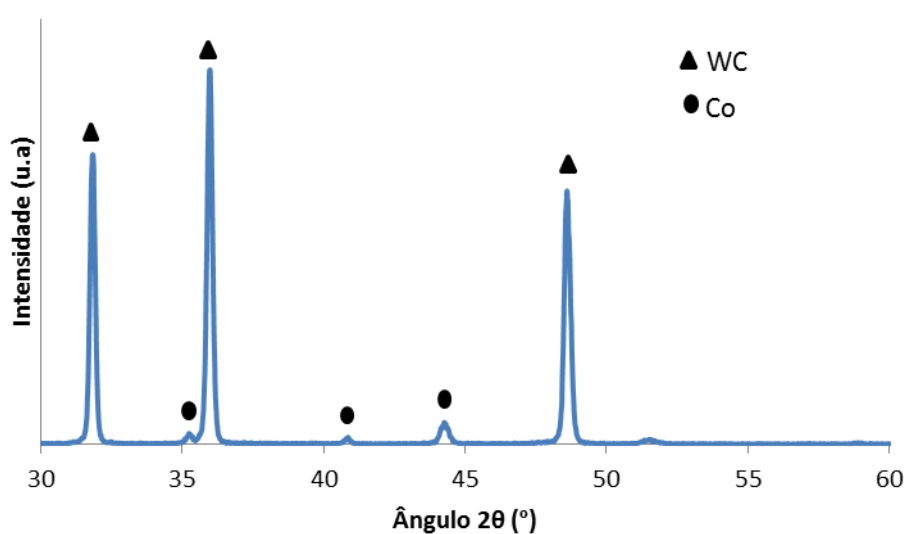


Figura 3.15 – Difratoograma do substrato de WCCo com cobalto.

De forma a avaliar-se a difusão dos materiais metálicos analisados no substrato de WCCo, foram realizados perfis de distribuição de elementos recorrendo à técnica de EDS ao longo da seção das amostras. No sistema cobalto em substrato de WCCo a distribuição não foi realizada porque o cobalto também está presente no substrato. Quanto aos materiais à base de ferro, selecionou-se apenas o aço inoxidável 316.

Os perfis estão representados nas figuras 3.16 e 3.17.

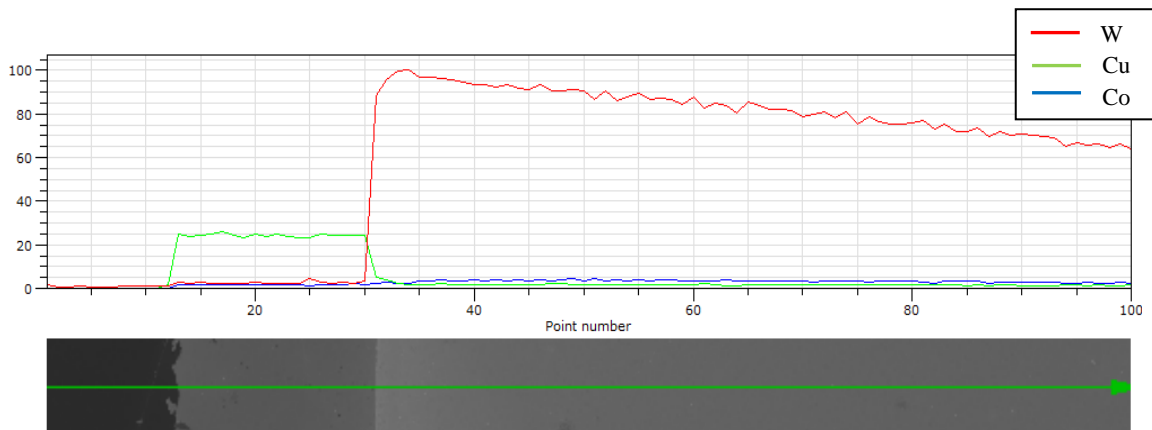


Figura 3.16 – Perfil de um corte longitudinal do substrato de WCCo com cobre.

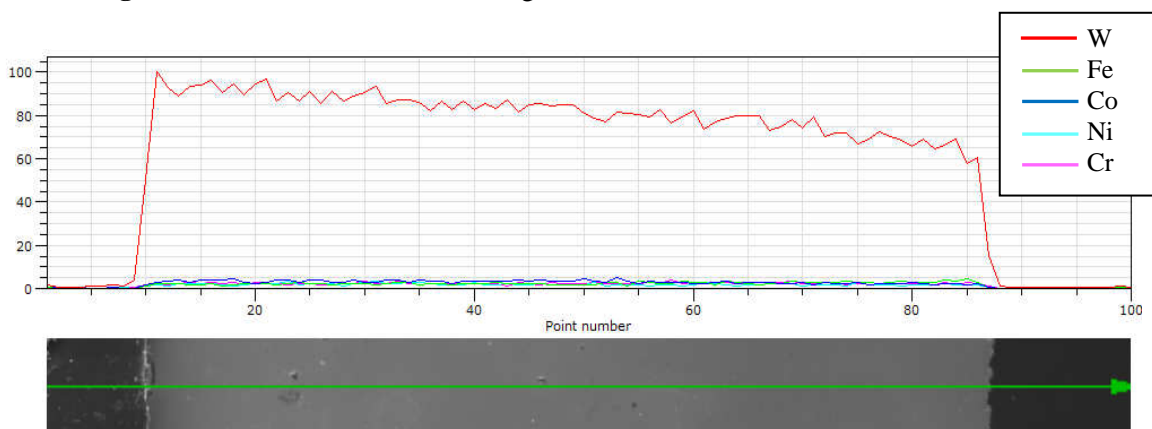


Figura 3.17 – Perfil de um corte longitudinal do substrato de WCCo com aço inoxidável 316.

Na figura 3.16, verifica-se que o cobre está concentrado na superfície da amostra, numa camada com cor cinzenta mais escura, e que resultada do material contido na bolha formada durante o ciclo. No resto do perfil não se deteta a presença de cobre sugerindo que não houve difusão e reação significativa do cobre no substrato.

Ao contrário do caso anterior, na figura 3.17 o perfil da amostra mostra um contraste homogêneo e não se identifica nenhuma concentração dos elementos constituintes do aço inoxidável no topo do substrato WCCo pois o aço molhou completamente a superfície reagindo com o substrato. Além disso, ao longo do substrato, observa-se uma distribuição mais ou menos uniforme do cobalto e dos

elementos do aço inoxidável, Fe, Cr e Ni, evidenciando que deve ter ocorrido difusão destes elementos no cobalto.

3.3. Ângulos de contato e reatividade – WCCo-filme

3.3.1. Caracterização dos ângulos de contato

Nos substratos WC+3.5%Co revestidos com filme de WC (WCCo-filme), foram efetuados ensaios de molhabilidade ao cobre, aço inoxidável 316 e cobalto para a mesma gama de temperaturas citadas anteriormente para cada um dos elementos. O ferro não foi analisado por se ter concluído nos ensaios com os substratos sem filme que o comportamento deste é muito similar ao comportamento do aço inoxidável uma vez que o aço é maioritariamente constituído por ferro.

As imagens captadas durante a evolução do ângulo de contato de cada material estudado utilizado nestes substratos são apresentadas nas Figuras 3.18 à 3.20.

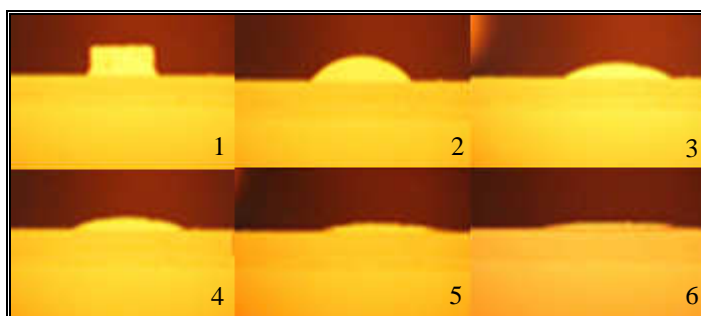


Figura 3.18 – Imagens da evolução do ângulo de contato do cobre no substrato de WCCo-filme revestido com WC à temperatura de 1150°C.

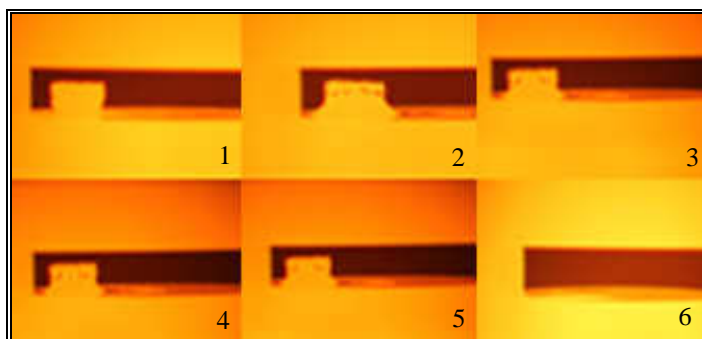


Figura 3.19 – Imagens da evolução do ângulo de contato do aço 316 no substrato de WCCo-filme revestido com WC à temperatura de 1470°C.

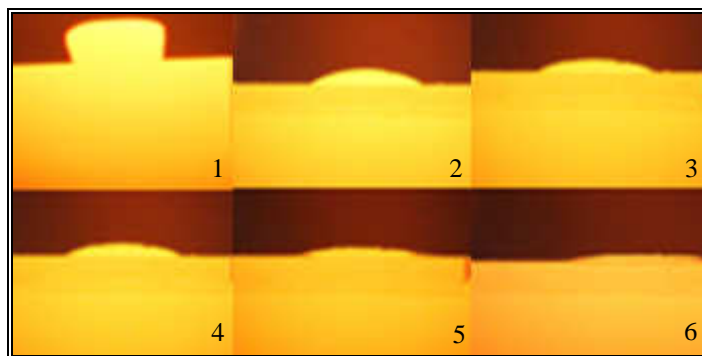


Figura 3.20 – Imagens da evolução do ângulo de contato do cobalto no substrato de WCCo-filme revestido com WC à temperatura de 1550°C.

A evolução dos ângulos de contato destes elementos no substrato supracitado está representada nas imagens 3.21.

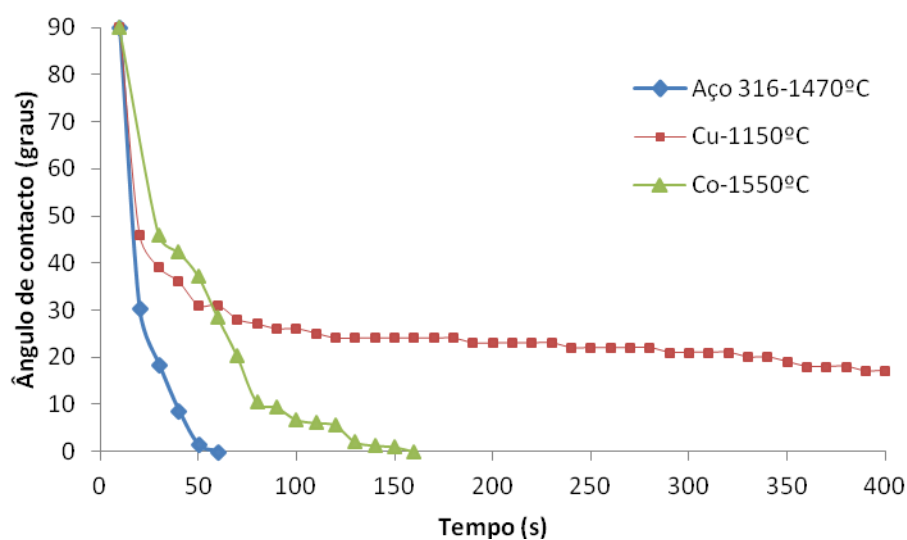


Figura 3.21 – Evolução dos ângulos de contato com o tempo de patamar no substrato de WCCo-filme. Os materiais e as temperaturas de patamar são indicadas na figura.

A tabela 3.3 indica, resumidamente, os valores finais dos ângulos de contato.

Tabela 3.3 – Valores finais dos ângulos de contato no substrato de WCCo-filme.

Ligante	Ângulo final (°)
Cobre	13
Aço Inoxidável 316	0
Cobalto	0

O elemento cobre foi, mais uma vez, o que apresentou maior ângulo de contato.

Quando comparado com o substrato anterior, o valor do ângulo de contato do cobre aumentou para cerca do dobro o que é indicativo da alteração da superfície do substrato.

Relativamente ao aço 316 e ao cobalto, também se observou neste substrato, molhagem completa da superfície.

3.3.2. Reatividade

Para o sistema de WCCo-filme com cobalto, foi feita uma análise de raios-X, cujos resultados estão presentes no difratograma da figura 3.22.

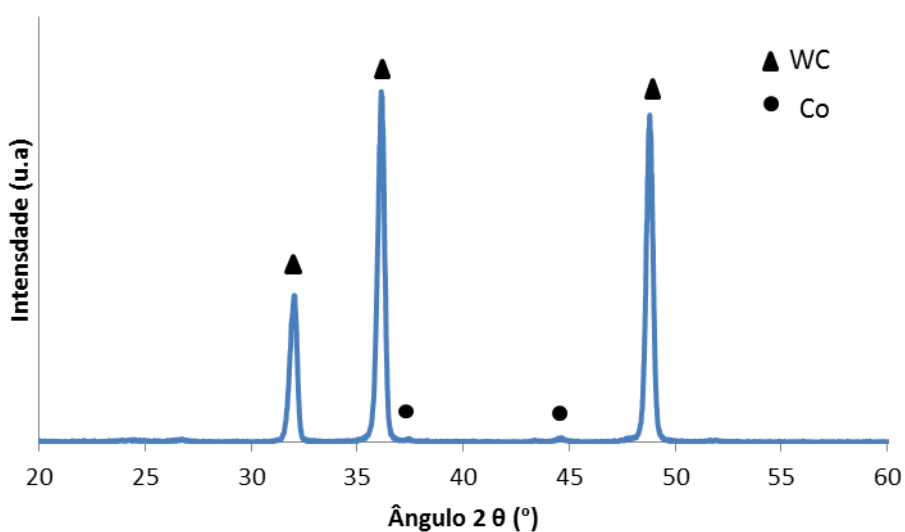


Figura 3.22 – Difratograma do substrato de WCCo-filme com cobalto.

Através da análise dos resultados representados na figura 3.22, verifica-se que não houve formação de novas fases.

Aos sistemas WCCo-filme com cobre e aço, foi traçado um perfil de distribuição de elementos, ao longo de um corte longitudinal utilizando o EDS.

Os perfis estão representados nas figuras 3.23 e 3.24.

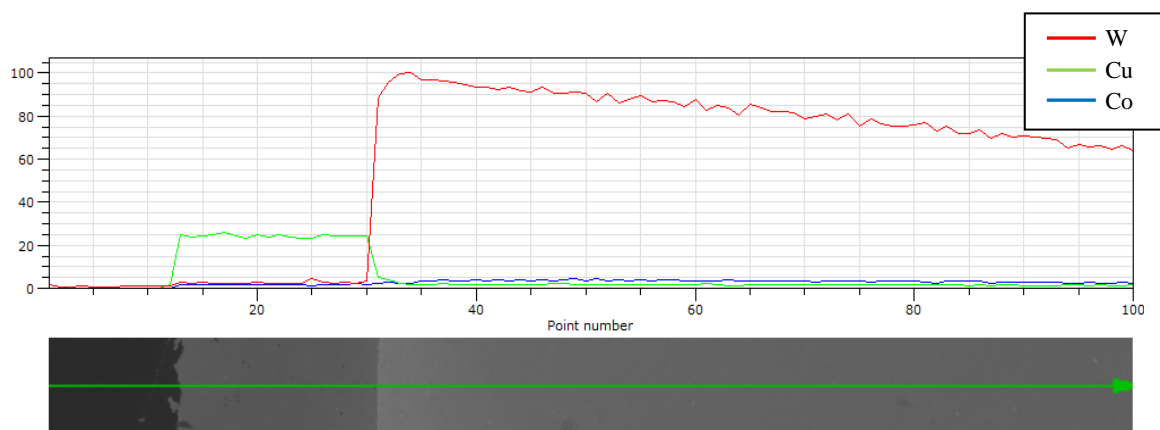


Figura 3.23 – Perfil de um corte longitudinal do substrato de WCCo-filme com cobre.

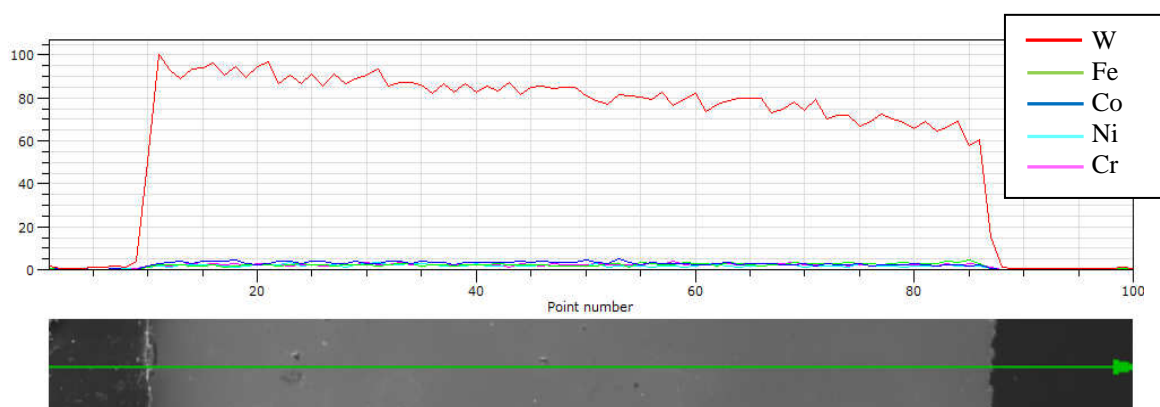


Figura 3.24 – Perfil de um corte longitudinal do substrato de WCCo-filme com aço 316.

Tal como já verificado para os substratos sem revestimento, observa-se na figura 3.23 que o cobre está presente em grande quantidade no topo do perfil, devido à gota que se formou durante o ciclo não ter reagido nem molhado completamente o substrato e no, resto do perfil, correspondente ao substrato, não se deteta a presença do cobre.

Por outro lado, no caso do aço, na figura 3.24 e como já observado nos substratos sem revestimento, não se observa a concentração de ferro numa camada à superfície da amostra mas verifica-se a presença de ferro da superfície para o interior do substrato, diminuindo ao longo do corte. Esta presença salienta o facto de ter ocorrido reação entre o substrato e o líquido.

De forma a analisar as fases resultantes da reação entre o filme de WC e os materiais metálicos ensaiados, cobre e aço inoxidável, efetuou-se uma análise de DRX em ângulo rasante.

O difratograma realizado com ângulo rasante do cobre no substrato de WCCo-filme está representado na figura 3.25.

Verifica-se que há formação da fase $\text{Co}_3\text{W}_3\text{C}$.

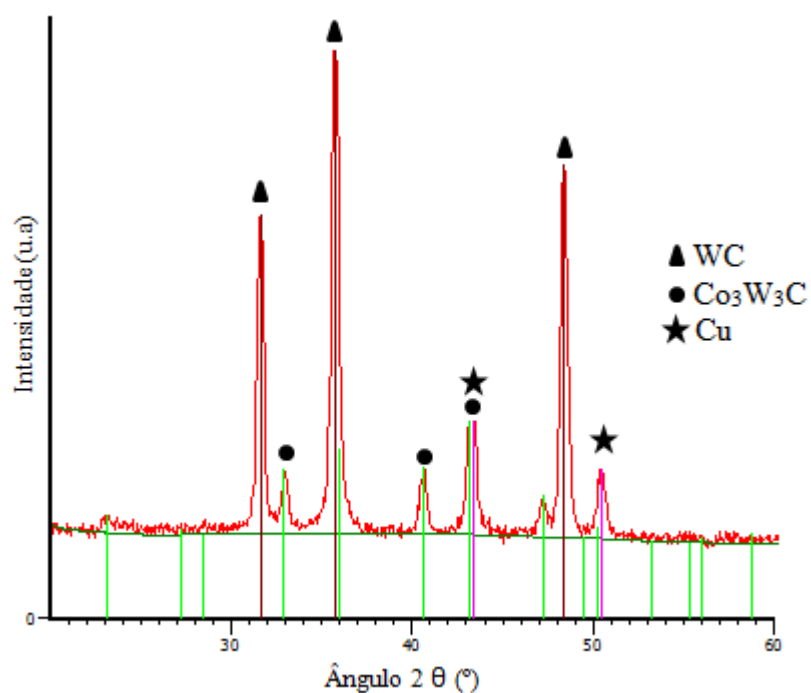


Figura 3.25 – Difratoograma de ângulo rasante do substrato de WCCo-filme com cobre.

O difratograma do sistema WCCo-filme com aço inoxidável 316 também foi obtido por raios-X de ângulo rasante e pode ser observado na figura 3.26.

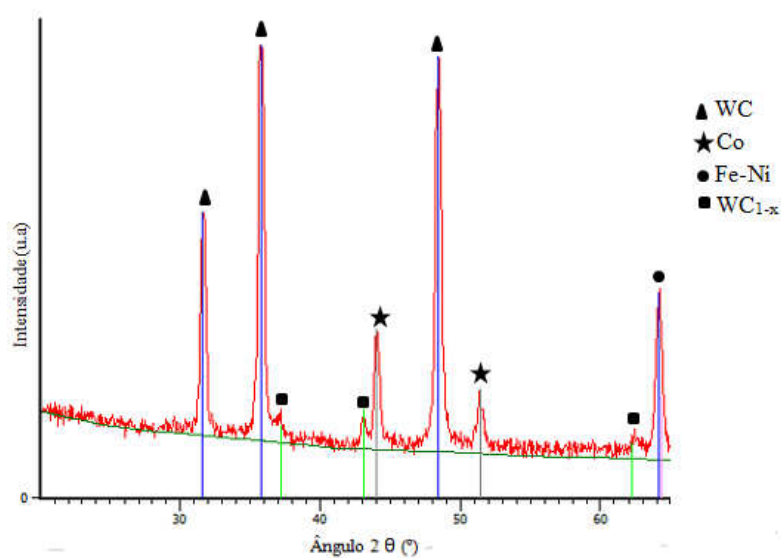


Figura 3.26 – Difratoograma de ângulo rasante do substrato de WCCo-filme com aço inoxidável 316.

Através da análise do difratograma anterior, verifica-se que não ocorreu formação da fase η .

É de salientar que estes resultados obtidos por difração de raios-x em ângulo rasante, não são comparáveis com os resultados obtidos por difração convencional. Os resultados por ângulo rasante transmitem os resultados apenas na interface ao passo que, os outros resultados por difração apresentam resultados também do interior do substrato.

3.4. Ângulos de contato e reatividade – WC Sinterizado

3.4.1. Caracterização dos ângulos de contato

Nos substratos de WC prensados a quente com densidade próxima de 100%, foram feitos ensaios de molhabilidade do cobre, aço 316, ferro e níquel às mesmas temperaturas referenciadas para cada material nos substratos anteriores. O cobalto, uma vez que nos ensaios dos substratos anteriores, verificou-se molhar completamente a superfície e uma vez que, como foi dito no primeiro capítulo é o ligante vulgarmente usado pelas suas excelentes características de molhabilidade, não foi estudado neste substrato.

As imagens captadas durante a evolução do ângulo de contato de cada material estudado para estes substratos, é apresentada nas imagens 3.27 a 3.30.

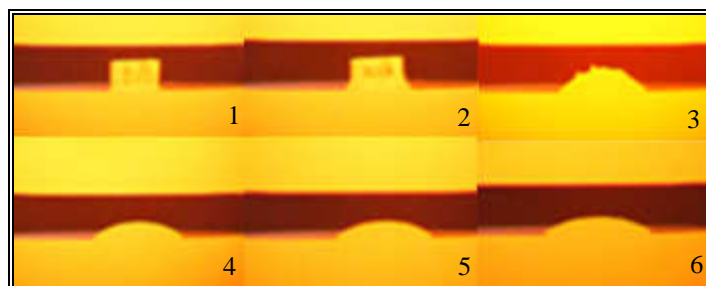


Figura 3.27 – Imagens da evolução do ângulo de contato do cobre no substrato de WC prensado à temperatura de 1150°C.

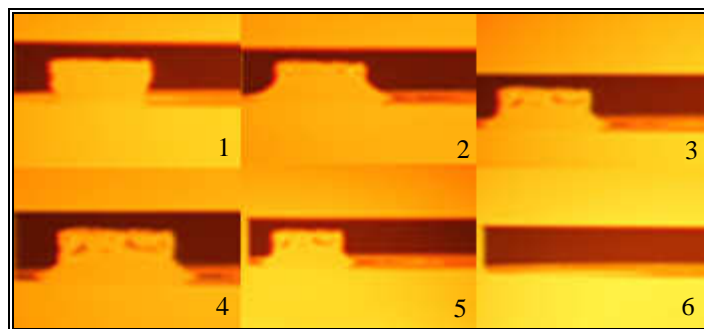


Figura 3.28 – Imagens da evolução do ângulo de contato do aço 316 no substrato de WC prensado à temperatura de 1470°C.

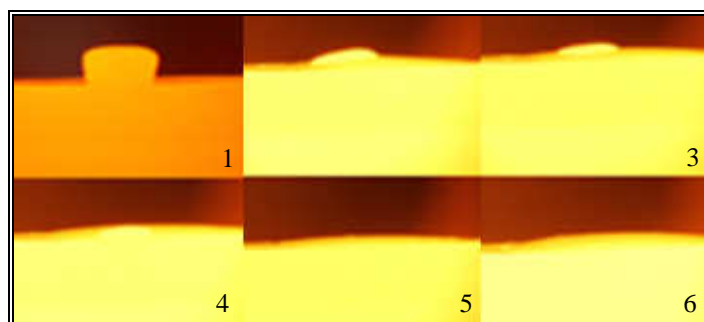


Figura 3.29 – Imagens da evolução do ângulo de contato do ferro no substrato de WC prensado à temperatura de 1575°C.

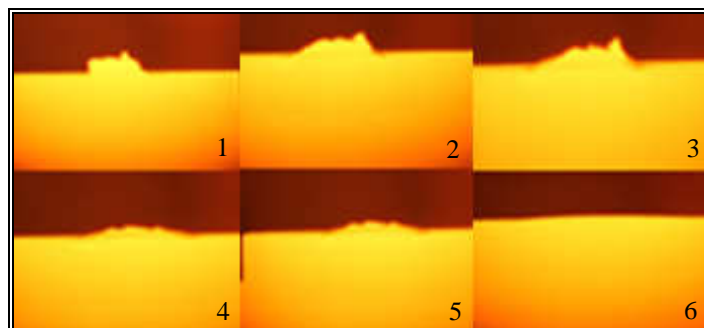


Figura 3.30 – Imagens da evolução do ângulo de contato do níquel no substrato de WC prensado à temperatura de 1496°C.

A evolução dos ângulos de contato destes elementos no WC está representada na figura 3.31.

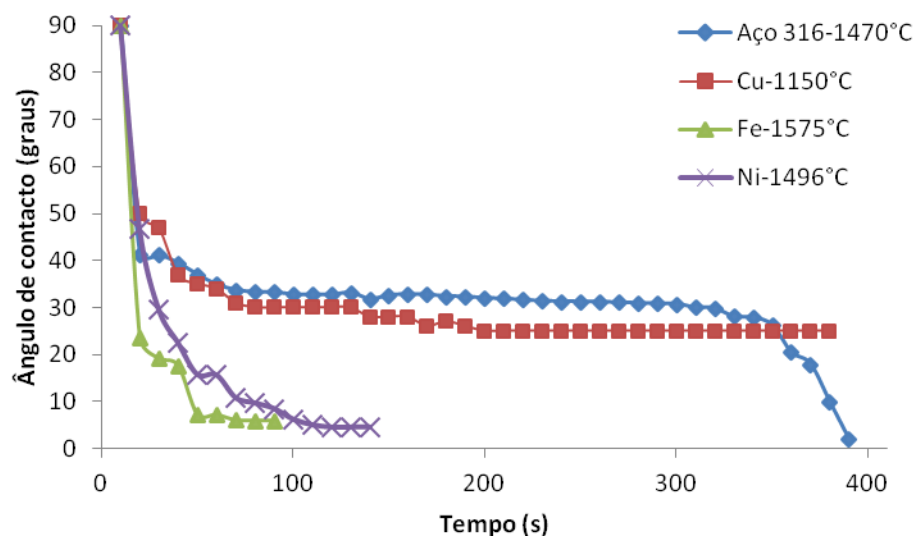


Figura 3.31 – Evolução dos ângulos de contato com o tempo de patamar no substrato de WC prensado. Os materiais e as temperaturas de patamar são indicadas na figura.

A tabela 3.4 indica, resumidamente, os valores finais dos ângulos de contato.

Tabela 3.4 – Valores finais dos ângulos de contato no substrato de WC.

Ligante	Ângulo final (°)
Cobre	25
Aço Inoxidável 316	2
Ferro	6
Níquel	5

O valor do ângulo do cobre foi, mais uma vez, o valor mais elevado. Considerando todos os valores obtidos anteriormente para o cobre nos diferentes substratos, verifica-se que o cobre não é um bom ligante para a sinterização do WC pois a molhabilidade do cobre é reduzida. Por outro lado, o ângulo de contato aumentou dos substratos de WCCo para os de WCCo-filme e ainda mais para os substratos de WC. Esta variação parece indicar que a diminuição do teor de cobalto na superfície do substrato reduz a molhabilidade. Também os valores do ângulo de contato para os outros componentes aumentaram em relação aos outros substratos abordados.

3.4.2. Reatividade

Os resultados da análise de raios-X efetuada ao sistema WC com níquel e ferro estão representados nos difratogramas das figuras 3.32 e 3.33.

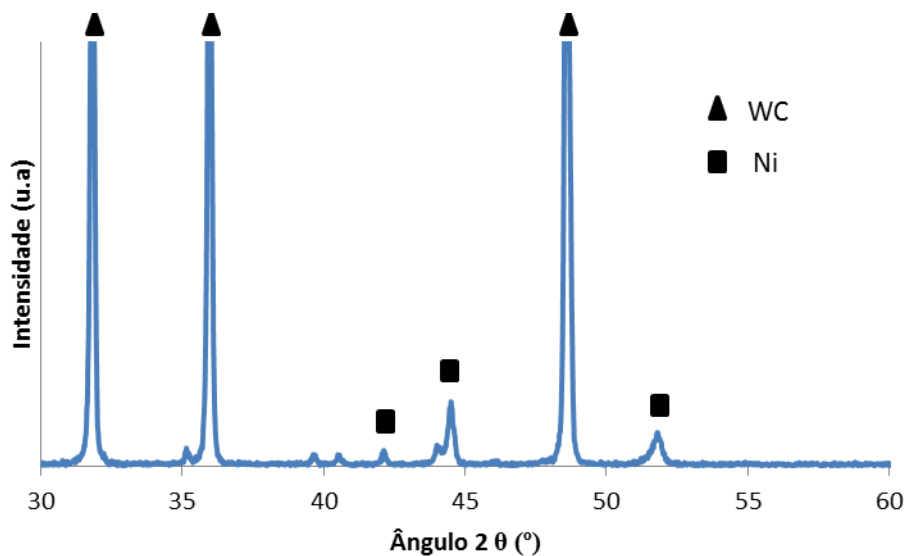


Figura 3.32 – Difratoograma do substrato de WC com Ni.

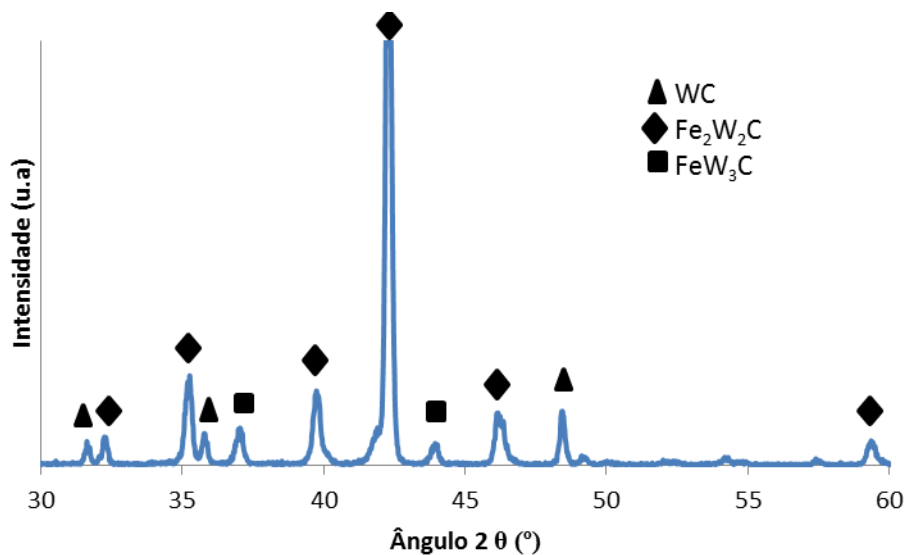


Figura 3.33 – Difratoograma do substrato de WC com Fe.

Pelos resultados é possível verificar que no sistema de WC com Ni, não houve formação de novas fases e apenas os elementos iniciais estão presente após o ciclo.

No sistema de WC com ferro, mais uma vez se verificou a formação de fases de carbonetos como é expetável tendo em atenção o digrama de fases WC-Fe apresentado na Figura 1.4 no primeiro capítulo.

As Figuras 3.34 e 3.35 representam os perfis do cobre e do ferro, respetivamente, ao longo do substrato de WC.

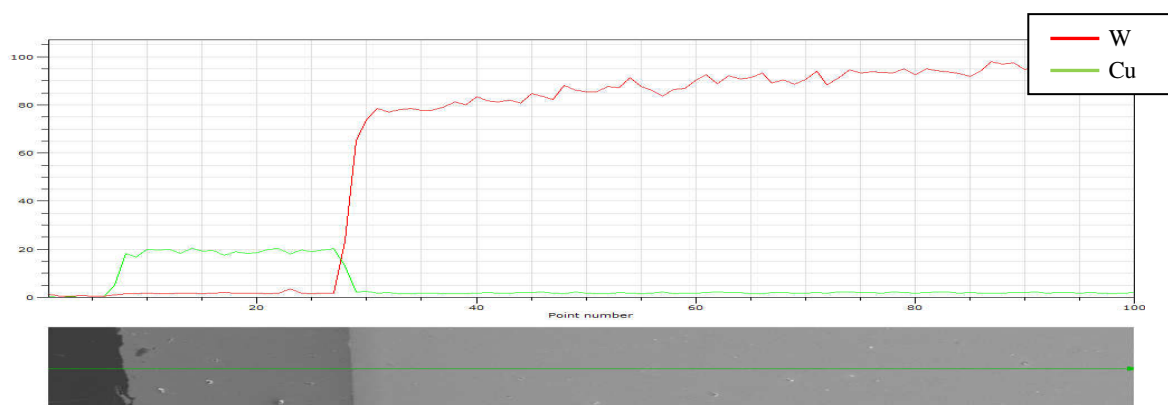


Figura 3.34 – Perfil de um corte longitudinal do substrato de WC com cobre.



Figura 3.35 – Perfil de um corte longitudinal do substrato de WC com ferro.

É possível verificar-se o mesmo comportamento destes elementos no WC prensado dos substratos analisados anteriormente. O cobre está presente em grande quantidade no topo do substrato ao passo que o ferro, que também pode ser comparável ao aço 316 por ser uma liga maioritariamente composta por ferro, é quase inexistente.

Em relação aos outros elementos abordados inicialmente nestes substratos, não foram exaustivamente estudados e analisados em perfil devido à dificuldade em cortar-se longitudinalmente com perfeição os substratos que poderiam dar uma visão e resultados distorcidos da realidade.

3.5. Comparação entre substratos

As Figuras 3.36 e 3.37 apresentam as imagens do cobre e do aço 316, respetivamente, nos diferentes substratos após os ciclos térmicos. Verifica-se para o cobre, a olho nu, que a gota que se formou no substrato de WC (figura 3.36 c)) foi a que

menos molhou o substrato como tinha sido referenciado anteriormente através da análise dos valores dos ângulos de contato finais.

Relativamente ao aço, a figura 3.37 mostra os sistemas após os ciclos térmicos nos diferentes substratos. Verifica-se na figura 3.37 a) e b) a posição inicial do metal salientando-se um pequeno socalco correspondente às dimensões do metal usado. Este facto evidencia a reação existente entre os substratos do aço inoxidável, como já foi referenciado anteriormente durante a exposição dos resultados obtidos para cada substrato em particular.



Figura 3.36 – Exposição dos sistemas substrato-cobre após os ciclos térmicos nos substratos:
a)WCCo; b)WCCo-filme; c)WC.

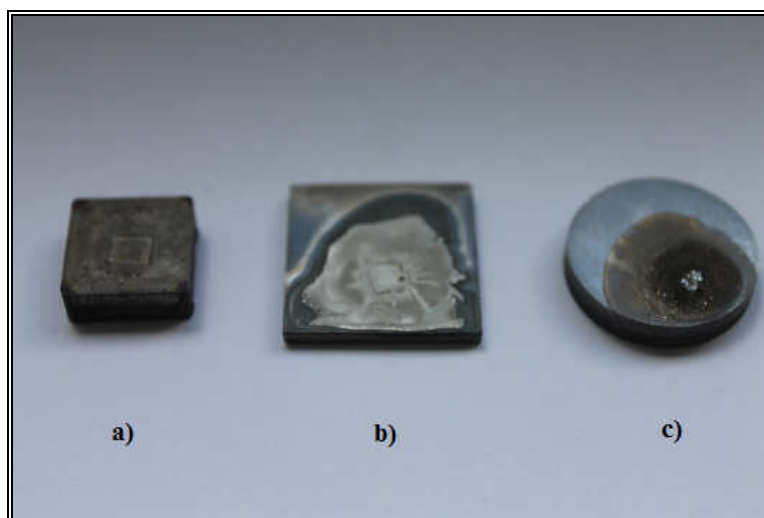


Figura 3.37 – Exposição dos sistemas substrato-aço inoxidável 316 após os ciclos térmicos nos substratos: a)WCCo; b)WCCo-filme; c)WC.

De seguida são apresentados os gráficos do ângulo de contato em função do tempo para cobre (figura 3.38) e para o aço inoxidável 316 (figura 3.39) para os três tipos de substratos pois foram os metais estudados nas três situações, o que permite uma melhor comparação acerca da natureza dos três substratos.

É possível verificar-se pelo gráfico da figura 3.38 que o ângulo diminui muito mais rapidamente no substrato de WCCo e que a evolução é muito mais lenta no substrato de WC. Já no substrato com o filme, o resultado foi mais próximo do substrato com cobalto e sem filme. No entanto, o filme aumentou o tempo necessário para se atingir um menor ângulo de contato e o valor do referido ângulo, i.e., diminuiu a molhabilidade do cobre.

De igual modo, no gráfico da figura 3.39, podemos verificar o mesmo comportamento do aço nos diferentes substratos.

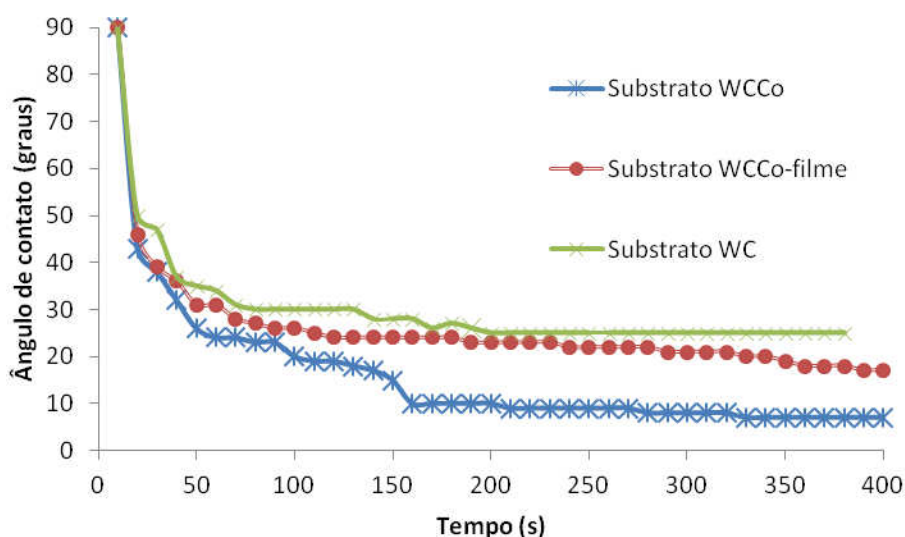


Figura 3.38 – Evolução do ângulo de contato do cobre com o tempo nos diferentes substratos.

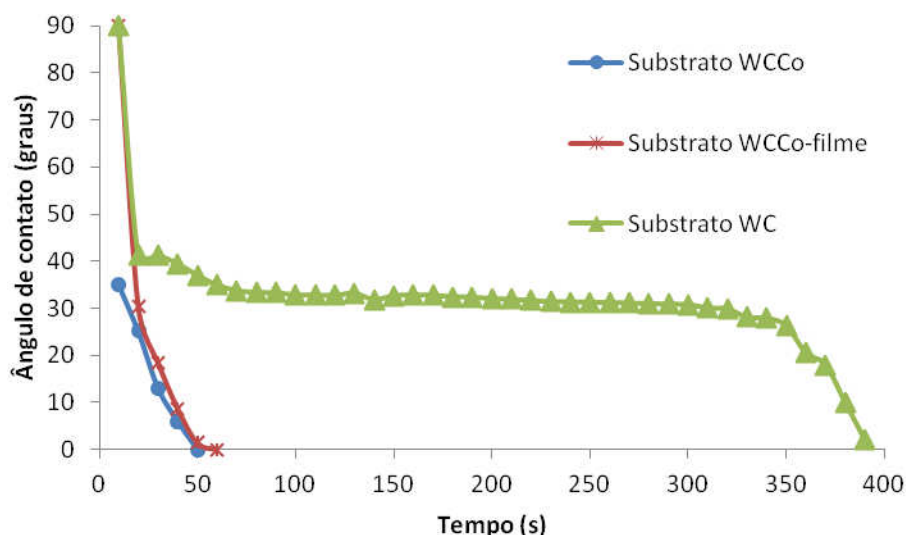


Figura 3.39 – Evolução do ângulo de contato do aço inoxidável 316 com o tempo nos diferentes substratos.

É também importante salientar que os substratos de WC prensado foram os que apresentaram valores de rugosidade mais elevados. De acordo com o referenciado na seção 1.4.2.2. do primeiro capítulo, a rugosidade é um dos fatores que influenciam a evolução e no resultado final dos ângulos de contato e, nos estudos relativos aos metais e ligas metálicas com substrato de WC prensado este fator pode ter alterado os valores obtidos. No entanto, valores de rugosidade elevados, significam velocidades de espalhamento superiores e ângulos de contato finais inferiores e o que obtivemos foram valores ainda superiores aos obtidos para os substratos de WCCo com e sem filme logo, fazendo-se um raciocínio teórico, os valores obtidos experimentalmente estão abaixo do esperado teoricamente se a rugosidade fosse o único fator a afetar os resultados.

3.6. Referências Bibliográficas

- [1] Pierson HO. Handbook of Refractory Carbides and Nitrides - Properties, Characteristics, Processing and Applications. Westwood, New Jersey, U.S.A., Noyes Publications 1996.
- [2] Physical and Chemical Nature of Cemented Carbides. *International Metals Reviews* 1979 (4): 148 – 173.
- [3] Guillermet-AF. Use of Phase-Diagram calculations in Selectng the composition of Fe-Ni Bonded WC tools. *International Journal of Refractory & Hard Metals* 1987; 6 (1): 24 -27.
- [4] Guillermet-AF. An assessment of the Fe-Ni-W-C Phase Diagram. *Zeitschrift-fur-Metallkunde* 1987; 78 (3): 165 – 71.
- [5] Uhrenius-B. Contribution to the Knowledge of Phase Equilibria in Tungsten-Carbon Based Systems. *Scandinavian Journal of Metallurgy* 1991; 20 (1): 93-98.
- [6] Miodownik-A.P. Means of predicting structure and performance of new materials. *Powder Metallurgy* 1989; 32 (4): 269 – 276.
- [7] Guillermet-AF. Use of Phase-Diagram calculations in Selecting the composition of Fe-Ni Bonded WC tools. *International Journal of Refractory & Hard Metals* 1987; 6 (1):24-27.

Capítulo IV – Conclusões

4. Conclusões

Neste capítulo são apresentadas as principais conclusões retiradas dos resultados apresentados no capítulo 3.

Foi possível neste projeto implementar a medição de ângulos de contato a alta temperatura, com montagem do equipamento de alta temperatura e do sistema aquisição de imagem, o que constituiu uma mais-valia para a investigação decorrente no grupo relativamente a ligantes metálicos alternativos ao cobalto no carboneto de tungsténio.

Foram feitos estudos de molhabilidade de alguns metais e ligas metálicas (Co, Fe, Ni, aço inoxidável 316 sob a forma de chapas metálicas) usando o método da gota sésil e em três tipos de substratos de WC: WC+3.5%Co (WCCo), WC+3.5%Co com revestimento de WC (WCCo-filme) e WC prensado. Os resultados, ainda que preliminares, permitiram mostrar que dos materiais metálicos ensaiados nos três substratos, o cobre é o que apresenta maior ângulo de contato (entre 6 e 25°), tornando-se um elemento pouco interessante no desenvolvimento de novos compósitos com base de WC, enquanto que o aço inoxidável apresenta o menor ângulo de molhabilidade (ângulo de 0 a 2°), confirmando os estudos anteriores que apontam esta liga com um bom ligante no WC.

A influência da variação dos substratos foi notória na medição dos ângulos de contato; no caso do cobre verifica-se uma diminuição do ângulo, enquanto no caso do aço inoxidável acelera a velocidade de espalhamento da liga no substrato.

Também a presença de um filme de WC depositado na superfície do WCCo alterou a evolução dos ângulos. Em contrapartida, a ausência de cobalto no substrato aumenta os ângulos de contato em todos os materiais testados neste substrato.

Outro parâmetro que influencia a medição do ângulo de contato, como foi frisado no primeiro capítulo deste trabalho, tem a ver com as fases formadas durante o ciclo por reação entre o substrato e os materiais metálicos, com a formação de fases M_6C e M_4C . A formação destas fases, nomeadamente no sistema WC-Fe e WC-Aço era expectável, uma vez que para o conteúdo de carbono estequiométrico a região de formação das fases WC+ M_6C é inevitável. O aparecimento destas fases nos outros sistemas WC-Co, WC-Ni significa que existe uma descarburização significativa do WC durante o ciclo térmico.

Para trabalhos futuros, ficam pendentes vários aspetos, tais como:

- (i) Melhorar a metodologia dos ensaios de molhabilidade, tal como a atmosfera dos ensaios de forma a evitar a descarburização do substrato e a oxidação dos materiais metálicos mais suscetíveis entre outros.
- (ii) O aprofundamento e sistematização dos resultados deste trabalho, incluindo o efeito da rugosidade dos substratos, ajuste das temperaturas de ensaio, caracterização mais exaustiva das interfaces, etc.
- (iii) Posteriormente seria também interessante alargar-se estes estudos de capacidade de molhagem do WC a outras ligas e elementos metálicos.